



Adsorption et Condensation de Fluides Simples dans le Silicium Mesoporeux: Une Approche Experimentale et par Simulation Monte Carlo

Benoit Coasne

► To cite this version:

Benoit Coasne. Adsorption et Condensation de Fluides Simples dans le Silicium Mesoporeux: Une Approche Experimentale et par Simulation Monte Carlo. Physique [physics]. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2003. Français. NNT: . tel-00162504

HAL Id: tel-00162504

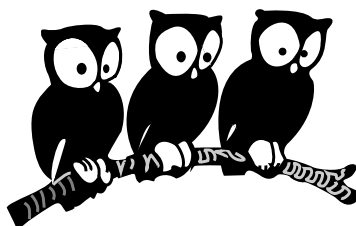
<https://theses.hal.science/tel-00162504>

Submitted on 13 Jul 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

GROUPE DE PHYSIQUE DES SOLIDES



THÈSE

Spécialité : Sciences des Matériaux

présentée à l'Université Paris VII par

Benoît Coasne

pour obtenir le grade de docteur de l'Université Paris VII

Adsorption et Condensation de Fluides

Simplex dans le Silicium Mésoporeux :

Une Approche Expérimentale et

par Simulation Monte Carlo

Soutenue le 05 février 2003 devant le jury composé de :

M. B. Roulet	Président
M. R. Denoyel	Rapporteur
M. W. Dong	Rapporteur
M. A. Fuchs	Invité
M. P. Levitz	Examineur
M. M. L. Rosinberg	Examineur
M. C. Ortega	Directeur

à Adeline

REMERCIEMENTS

Je remercie Jean Klein, Claudette Lapersonne, Camille Cohen et Claudine Noguera, directeurs successifs du Groupe de Physique des Solides, de m'avoir accueilli pendant ces trois années au sein de ce laboratoire.

Je remercie Camille Ortega, mon directeur de thèse, d'avoir dirigé ce travail. Je le remercie de ses conseils et de ses encouragements durant ces trois années. Je remercie également Annie Grosman qui a largement assuré le suivi des travaux de thèse. Je leur suis reconnaissant de m'avoir encouragé, tous les deux, à m'intéresser aux nombreux aspects théoriques et expérimentaux de notre domaine de recherche.

Je remercie Roland Pellenq, pour son aide constante, ses encouragements et tout ce qu'il m'a appris au cours de ces trois années. Enfin, je le remercie de la confiance qu'il m'a accordée et de sa grande disponibilité pour nos nombreuses discussions.

Je remercie Renaud Denoyel et Wei Dong d'avoir accepté la tâche de rapporteur ainsi que Alain Fuchs, Pierre Levitz, Martin Luc Rosinberg et Bernard Roulet de participer au jury. Leurs remarques et corrections ont été essentielles à l'aboutissement de la rédaction de cette thèse.

Je remercie Tristan Baumberger, Camille Cohen et Bernard Croset qui se sont penchés avec beaucoup d'attention sur mon travail de thèse. Je leur suis très reconnaissant de leurs nombreuses suggestions et de nos discussions au cours desquelles j'ai beaucoup appris.

Je remercie l'ensemble des chercheurs avec qui j'ai eu la chance de pouvoir collaborer. J'exprime particulièrement ma gratitude à Nicole Dupont-Pavlovski qui m'a accueilli plusieurs semaines à Nancy pour m'initier à l'adsorption isotherme de gaz. J'exprime toute ma reconnaissance à Edouard Kierlik avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler. Je remercie également Christian Ricolleau et Yangshu Wang qui ont contribué, de manière fondamentale, à ce travail en nous permettant une étude par microscopie électronique en transmission des échantillons de silicium poreux. Enfin, j'adresse mes remerciements à Monick Simon qui nous a aidé par ses compétences en analyse d'image.

Je remercie l'ensemble de l'équipe transport atomique qui m'a accueilli et soutenu pendant ces trois années. J'étend ces remerciements à tous les membres du Groupe de Physique des Solides qui ont toujours été disponibles pour donner un coup de main ou un bon conseil. Je remercie Alain L'hoir et Serge Rigo qui m'ont permis d'enseigner. Je leur suis très reconnaissant de leurs contacts amicaux et de leurs précieuses remarques. Enfin, j'exprime tout particulièrement ma reconnaissance à Patrick Bonierbale, Thomas Ceva et Christian Picard qui se sont largement investis dans notre travail en nous aidant à améliorer de manière importante notre dispositif expérimental.

Je remercie Marie-Louise Saboungi, directeur du centre de recherche sur la matière divisée à Orléans, de m'avoir accueilli très régulièrement au sein de son laboratoire. Je suis particulièrement reconnaissant à l'ensemble des membres de ce laboratoire pour leur accueil toujours chaleureux. Je remercie en particulier Yannick Breton, Thomas Caccia-guerra, Jérôme Chancolon avec qui j'ai eu le plaisir de travailler. J'exprime également toute ma gratitude à Sylvie Bonnamy, Christian Clinard et Jean-Noël Rouzaud qui se sont penchés sur nos résultats. Enfin, je remercie Joël Puibasset avec qui j'ai partagé beaucoup de complicité et qui a toujours su trouver du temps pour nos discussions intarissables.

Enfin, je remercie tous ceux que j'oublie ici et qui, je l'espère, me pardonneront (amis, famille, ...). Je remercie, en particulier, ceux qui ont fait de ces trois années de travail une période de bien-vivre inoubliable.

Table des matières

Première partie	11
Introduction	13
1 Le silicium mésoporeux	23
1.1 Formation du silicium poreux	24
1.1.1 Dissolution anodique du silicium	24
1.1.2 Paramètres des couches de silicium poreux	26
1.2 Morphologie des couches de silicium poreux	27
1.2.1 Etude par Microscopie Electronique en Transmission	27
1.2.2 Analyses d'image	32
1.2.3 Dimension et morphologie des pores	39
1.3 Absence d'interconnexions entre les pores	45
1.3.1 Description de l'expérience	45
1.3.2 Dosage de l'oxygène ¹⁸ O	46
1.4 Membrane poreuse	49
1.5 Nature et composition chimique du silicium poreux	50
1.5.1 Etude de la surface du silicium poreux	50
1.5.2 Changement de passivation de surface du silicium poreux	51
1.6 Autres matériaux mésoporeux	54
1.6.1 Verres poreux de silice	54
1.6.2 Oxydes céramiques MCM 41 et SBA 15	56
Références bibliographiques	59
2 Thermodynamique des phénomènes d'adsorption et de condensation capillaire	61
2.1 Adsorption de gaz sur la surface d'un solide	62
2.1.1 Définitions	62
2.1.2 Thermodynamique de l'adsorption sur une surface plane	63
2.1.3 Théorie Frenkel - Halsey - Hill	68
2.1.4 Modèle Brunauer Emmett Teller	71
2.2 Condensation capillaire dans un mésopore	77
2.2.1 Modèle de Cohan	77
2.2.2 Théorie de Saam et Cole	82

2.2.3	Physisorption/condensation dans un mésopore	86
2.2.4	Théorie des fluides inhomogènes pour la condensation capillaire	102
2.3	Caractérisation d'un milieu poreux par adsorption isotherme de gaz	107
2.3.1	Mesure expérimentale de la quantité adsorbée	108
2.3.2	Estimation de la surface d'adsorption	110
2.3.3	Estimation de la distribution de tailles de pore	112
	Références bibliographiques	123
3	Mécanique statistique et simulation numérique	127
3.1	Mécanique statistique	128
3.1.1	Principe ergodique et ensembles statistiques	128
3.1.2	Postulat fondamental de la mécanique statistique et ensemble microcanonique	129
3.1.3	Ensemble Canonique	131
3.1.4	Ensemble Grand Canonique	132
3.2	Méthode Monte Carlo	135
3.2.1	Calcul d'intégrales par la méthode Monte Carlo	135
3.2.2	Algorithme de Metropolis - Simulations Monte Carlo dans l'Ensemble Canonique	137
3.2.3	Simulations Monte Carlo dans l'Ensemble Grand Canonique	141
3.3	Simulation de l'adsorption de gaz dans un milieu poreux	144
3.3.1	Préparation de la matrice poreuse	144
3.3.2	Potentiels d'interaction pour l'adsorption	148
3.3.3	Potentiel adsorbat/adsorbat	158
3.3.4	Mise en oeuvre de la simulation	159
3.3.5	Exemple de l'adsorption d'argon dans un pore cylindrique	163
	Références bibliographiques	171

Deuxième partie 175

Introduction 177

4	Physisorption de gaz dans un milieu mésoporeux	183
4.1	Effet du confinement sur la physisorption	187
4.1.1	Discussion expérimentale d'un effet de confinement	188
4.1.2	Simulation Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique	189
4.1.3	Modèle phénoménologique	195
4.2	Effet de la rugosité	200
4.2.1	Mise en évidence expérimentale d'un effet de rugosité	200
4.2.2	Simulation Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique	201
4.3	Effet de la morphologie du pore	206
4.3.1	Etude de l'adsorption dans un pore de section polygonale	206
4.3.2	Etude de l'adsorption dans un pore de section ellipsoïdale	208

4.4	Discussion	216
4.4.1	Retour au silicium mésoporeux	216
4.4.2	Théorie Frenkel Halsey Hill	217
4.4.3	Modèle Brunauer, Emmett et Teller	221
	Références bibliographiques	225
5	Condensation capillaire dans un milieu mésoporeux	229
5.1	Condensation dans un pore ouvert à une ou deux extrémités	230
5.1.1	Conjecture de Cohan	230
5.1.2	Etude expérimentale	231
5.1.3	Simulation Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique	236
5.2	Condensation dans une assemblée de mésopores	240
5.2.1	Approche théorique	242
5.2.2	Equation de Kelvin modifiée	243
5.2.3	Effet du film adsorbé sur la pression de condensation	247
5.3	Condensation dans un mésopore présentant des défauts morphologiques. .	251
5.3.1	Etude de la condensation dans un mésopore de section hexagonale	251
5.3.2	Etude de la condensation dans un mésopore de section ellipsoïdale	252
5.3.3	Etude de l'effet de la présence d'une constriction	256
5.4	Irréversibilité du phénomène de condensation capillaire	267
5.4.1	Oxydes céramiques SBA-15	271
5.4.2	Silicium mésoporeux	272
5.5	Discussion	282
	Références bibliographiques	289
	Conclusion	293

Première partie

Introduction

Adsorption/condensation de fluides dans un milieu mésoporeux

Les fluides atomiques ou moléculaires confinés au sein de pores de dimension nanométrique présentent un comportement physique qui est différent du comportement tridimensionnel [1]. Ces modifications résultent de l'introduction des forces de surface, due à la présence du substrat, et notamment de la compétition entre les interactions adsorbat/substrat et adsorbat/adsorbat. Dans la littérature, on considère généralement trois domaines de porosité [2] :

- *Microporosité* : le terme microporosité est associé à des substrats poreux dont la taille des pores est inférieure à 2 nm (zéolites, charbons actifs).
- *Mésoporosité* : les matériaux présentant des pores dont la taille se situe entre 2 et 50 nm sont qualifiés de mésoporeux (Verres poreux de silice, vycor, le silicium poreux, l'alumine poreuse, xérogel).
- *Macroporosité* : les substrats présentant des pores d'une taille supérieure à 50 nm sont appelés macroporeux. Dans le cas de cette classe de matériaux poreux, les propriétés physiques du système confiné sont très proches des propriétés du système tridimensionnel (aérogel de silice).

En plus de l'intérêt scientifique, la compréhension fondamentale des phénomènes liés au confinement est nécessaire pour de nombreuses applications technologiques dans lesquelles prennent part les matériaux poreux. C'est le cas de l'industrie catalytique qui tire profit de la grande surface développée par les milieux poreux. Les milieux poreux sont également utilisés pour la séparation de mélanges de fluides telle que la séparation des constituants de l'air grâce aux zéolites. Enfin, une autre application des matériaux poreux concerne le stockage de substances. Il peut s'agir du stockage d'une source d'énergie telle que le stockage de l'hydrogène H_2 dans les charbons actifs en vue de réaliser un réservoir de carburant pour un moteur électrochimique ou encore du stockage de déchets radioactifs qui permettrait une plus grande résistance au temps en prévenant la diffusion de ces déchets dans le sol.

Le comportement du fluide confiné est en général étudié par adsorption isotherme de gaz. Cette méthode consiste à mesurer, à température constante, la quantité de fluide adsorbé sur la surface des pores lorsque la pression de gaz est augmentée jusqu'à la

pression de vapeur saturante du gaz P_0 puis diminuée. Les isothermes d'adsorption caractéristique des matériaux mésoporeux peuvent schématiquement être décomposées en deux parties : (i) le domaine des basses pressions (0 - quelques dixièmes de la pression de vapeur saturante P_0) qui correspond à l'adsorption des premières monocouches et (ii) un domaine où l'on observe de brusques variations de la quantité adsorbée (pour des pressions inférieures à P_0) associées à la condensation, dite capillaire, du fluide dans les pores. La partie adsorption consiste en la physisorption réversible de molécules ou atomes de gaz qui sont liés au substrat par des interactions intermoléculaires. Ce type d'adsorption dont l'énergie caractéristique est de l'ordre du dixième d'eV se distingue donc de la chimisorption où il y a formation d'une liaison chimique entre la molécule d'adsorbat et un atome du substrat (énergie de l'ordre de l'eV) et qui est un processus irréversible. Enfin, une autre différence essentielle entre ces deux phénomènes est que la chimisorption est limitée par le nombre de sites réactionnels alors qu'il est possible de physisorber plusieurs monocouches d'adsorbat sur le substrat (épaisseur de l'ordre de quelques angströms à la dizaine d'angströms). Cette partie "basses pressions" des isothermes d'adsorption est gouvernée par les interactions entre adsorbat/substrat et dans une moindre mesure par les interactions adsorbat/adsorbat. La pression à laquelle s'effectue la condensation capillaire du fluide est quant à elle pilotée par la taille du pore et les interactions entre molécules d'adsorbat. Cette pression est d'autant plus basse que le rayon des pores R_0 est petit. Enfin, lorsque tous les pores sont remplis de la phase dense (proche du liquide), on observe que la quantité adsorbée ne croît plus jusqu'à la pression de vapeur saturante où le fluide condense dans la cellule d'analyse (transition gaz/liquide tridimensionnelle). Les cycles adsorption/désorption réalisés avec des matrices mésoporeuses présentent en général une boucle d'hystérésis qui traduit l'irréversibilité du phénomène de condensation capillaire. Pour certains matériaux présentant des tailles de pore petites, la condensation du fluide est réversible mais reste identifiable par une augmentation brusque de la quantité adsorbée. A température fixée, la taille critique en dessous de laquelle le phénomène de condensation est réversible dépend du gaz considéré : cette valeur est autour de 3-4 nm pour l'argon et l'azote à 77 K.

Zsigmondy [4] est le premier, en 1911, à proposer une explication du phénomène de condensation capillaire en utilisant l'équation de Kelvin [5] qui décrit l'équilibre thermodynamique d'une interface gaz/liquide courbe (ménisque) conduisant à un abaissement de la pression de transition gaz/liquide. Pour Zsigmondy, l'irréversibilité est due aux impuretés du substrat qui sont déplacées au cours de l'adsorption de gaz, conduisant ainsi à des propriétés de mouillage différentes à l'adsorption et à la désorption. Devant la grande reproductibilité des résultats expérimentaux, Foster en 1932 [6] puis Cohan en 1938 [7] reconsidèrent cette explication et proposent que l'irréversibilité observée soit due, dans le cas de pores ouverts aux deux extrémités, à la différence de géométries de l'interface gaz/liquide durant l'adsorption et la désorption. A l'adsorption, la géométrie du ménisque formé par le film moléculaire couvrant le pore est cylindrique alors qu'à la désorption, l'interface entre le liquide et le gaz est hémisphérique. En introduisant, ces différentes formes de ménisques R_m dans l'équation de Kelvin, la pression de condensation dans un pore ouvert aux deux extrémités est alors attendue à une pression supérieure à la pression

de désorption. Dans le cas de pores ouverts à une seule extrémité, ce même raisonnement prévoit en revanche la réversibilité du phénomène de condensation capillaire en associant à l'adsorption et à la désorption le même ménisque hémisphérique. Dans les deux cas (pore ouvert à une ou aux deux extrémités), les différentes pressions de condensation sont données par l'équation de Kelvin dans laquelle sont introduits les différents rayons de courbure d'interface. Les pressions de désorption sont, quant à elle, identiques et égales à la pression de condensation obtenue pour le pore ouvert à une seule extrémité.

Lorsqu'on considère des pores de taille de l'ordre de quelques nanomètres, l'épaisseur $t(P)$ du film adsorbé, à la pression P , n'est plus négligeable devant le rayon du pore. Derjaguin [8] propose alors une équation de Kelvin, dite modifiée, dans laquelle le rayon du pore R_0 est remplacé par la variable $[R_0 - t(P)]$. Etant donné que $t(P)$ est de l'ordre de quelques angströms à la dizaine d'angströms, cette correction devient négligeable ($\lesssim 1\%$) pour des pores d'un rayon supérieur à 100 nm. Expérimentalement, la validation de l'équation de Kelvin pour décrire le phénomène de condensation capillaire dans des pores mésoscopiques se heurte donc à la difficulté d'obtenir cette grandeur $t(P)$ et dans une moindre mesure à la détermination de la taille des pores. Différentes solutions ont été envisagées pour estimer l'épaisseur du film adsorbé mais la plus utilisée reste l'extraction de cette grandeur à partir d'une isotherme d'adsorption réalisée sur un substrat non poreux [9], [10]. Notons que dans le cas de matériaux possédant une surface homogène (graphite exfolié) les isothermes d'adsorption (Kr, Ar, ...) présentent des marches qui traduisent l'empilement des différentes monocouches. Ainsi, il est possible de déterminer de façon précise la pression de remplissage de chacune des monocouches et donc de l'épaisseur du film adsorbé. Un autre obstacle à la validation de l'équation de Kelvin est la méconnaissance de la tension de surface gaz/liquide en présence d'un confinement : l'utilisation de la valeur tridimensionnelle de cette grandeur dans le cas d'un système de dimension mésoscopique est-elle justifiée ? Les simulations moléculaires ou la théorie de la fonctionnelle de densité constituent *a priori* les seules méthodes permettant de tester la validité de l'équation de Kelvin car ne nécessitent pas une connaissance *a priori* de la tension de surface gaz/liquide.

Cette nécessité d'introduire la fonction $t(P)$ dans l'expression du rayon du ménisque soulève l'absence de description de la partie physisorption dans les approches qui reposent sur l'équation de Kelvin. L'équation proposée par Kelvin ne peut en effet décrire l'adsorption d'un film sur la surface du pore puisque les interactions adsorbat/substrat, responsable de cette adsorption, ne sont pas prises en compte. Derjaguin en 1976 [11], puis Evans en 1985 [12], ont proposés des modèles qui décrivent ces interactions sous la forme d'un couplage entre l'interface adsorbat/substrat et l'interface adsorbat/gaz. En 1997, Celestini [13] a proposé une approche phénoménologique similaire. Ce modèle qui permet de décrire à la fois le développement d'un film adsorbé (physisorption) et le phénomène de condensation capillaire conserve la description de la condensation proposée par Cohan. Les pressions de condensation/évaporation obtenues par ce modèle, sont peu modifiées par rapport aux prédictions qui reposent sur l'équation de Kelvin mais prennent directement en compte l'épaisseur du film adsorbé. Enfin, la description

proposée par Celestini permet de clarifier les processus de condensation et d'évaporation. L'adsorption qui correspond à une interface gaz/liquide cylindrique peut persister, de manière métastable, au delà de la pression de coexistence (équilibre thermodynamique) du pore partiellement rempli et du pore rempli. La désorption est supposée quant à elle se produire à l'équilibre thermodynamique.

Les approches microscopiques, développées à partir des années 1980, ont permis de clarifier, dans le cas de pores de géométrie simple (cylindre, pore fente), l'origine des processus de condensation et d'évaporation d'un fluide dans une matrice mésoporeuse et donc l'origine de l'hystérésis. Qu'ils s'agissent de calculs de fonctionnelle de densité, de gaz sur réseau ou de simulations moléculaires (Monte Carlo ou dynamique moléculaire), ces méthodes donnent des résultats similaires. En accord avec l'expérience, il est observé l'adsorption de quelques monocouches sur la paroi du pore, puis un saut de la quantité adsorbée qui correspond à la condensation capillaire du gaz. Partant de pores remplis de la phase dense, l'évaporation se produit à une pression inférieure à la pression de condensation, faisant apparaître une boucle d'hystérésis dans les isothermes d'adsorption calculées ou simulées. Les premiers calculs d'adsorption/condensation furent effectués en 1986 par Evans [14], [15] dans le cas de pores cylindriques, mésoscopiques, ouverts aux deux extrémités et d'une longueur infinie. Ces calculs de fonctionnelles de densité montrent que la condensation du gaz dans les pores est une transition du premier ordre à laquelle sont associés des états métastables de basse (gaz) et haute (liquide) densités. Dans cette description, la boucle d'hystérésis observée expérimentalement est donc associée à une boucle de Van der Waals du fluide confiné.

Pour des pores d'une dimension supérieure à quelques nanomètres ($\sim 8 \text{ nm}$), les approches microscopiques donnent des pressions d'évaporation semblables à celles de l'équation de Kelvin dans laquelle on considère une interface gaz/liquide hémisphérique [1] [17]. L'ensemble des modèles décrivant le phénomène de condensation capillaire dans un pore cylindrique régulier unique prédisent des boucles d'hystérésis dont les branches d'adsorption et de désorption correspondent à des discontinuités. Dans le cas d'une distribution de pores indépendants de différentes tailles, les boucles d'hystérésis obtenues sont de forme quasi-symétrique (branches d'adsorption et de désorption parallèles), la branche de désorption étant éventuellement moins raide que la branche d'adsorption [16].

Les approches que nous venons d'introduire concerne le cas de mésopores cylindriques réguliers et indépendants. En effet, ces interprétations conventionnelles de la condensation capillaire présentées jusqu'ici reposaient sur l'hypothèse tacite que dans une assemblée de pores réguliers, le processus est indépendant de l'état des pores voisins. Dans le cas de pores de forme non régulière et/ou interconnectés, il existe une autre explication de l'irréversibilité des cycles adsorption/désorption observés expérimentalement. Cette interprétation des boucles d'hystérésis consiste à envisager les effets dits de réseau. A partir d'une étude des boucles d'hystérésis de condensation capillaire, Everett est le premier à souligner que dans de nombreux cas, la désorption d'un pore peut être influencée par son environnement [18]. En particulier, la pression d'évaporation du fluide doit dépendre de

la connection du pore vers la surface extérieure. Everett introduit le concept de “pore blocking” en considérant le cas d’un pore unique (cavité) relié à l’extérieur *via* un canal (constriction) de plus petite dimension. Il suggère que l’adsorption/condensation dans la cavité est indépendante de la présence de la constriction (la pression de condensation est donnée par l’équation de Kelvin). En revanche, l’absence d’interface entre le gaz et le liquide durant la désorption, explique que la nucléation d’une bulle de gaz au sein de la cavité (évaporation) soit retardée. Les boucles d’adsorption/désorption prédites dans le cadre de cette interprétation sont de forme dissymétrique i.e. présentent une branche de désorption bien plus raide que la branche d’adsorption.

Il est possible d’étendre cette description au cas de matériaux présentant des pores interconnectés. En particulier, Mason a développé un modèle dans lequel l’espace poral consiste en une assemblée de pores individuels connectés par des constriction. Ces calculs montrent que les effets de “pore blocking” peuvent expliquer la présence d’une boucle d’hystérésis, et ce, même si la condensation dans un pore indépendant est réversible [19], [20]. A l’instar du cas d’un pore unique présentant des constriction, la boucle d’hystérésis attendue présente aussi une branche de désorption plus raide que la branche d’adsorption.

Longtemps, il a été difficile de valider les modèles théoriques à cause de l’absence de résultats expérimentaux obtenus avec des matériaux ordonnés et bien caractérisés. Les seuls matériaux mésoporeux disponibles présentaient alors une surface inhomogène et étaient désordonnés avec des morphologies complexes de pores interconnectés. Les expériences d’adsorption sont couramment utilisées pour la caractérisation de milieux poreux. Les différentes caractéristiques qui peuvent en être extraites sont les suivantes :

- La surface spécifique d’adsorption des matériaux poreux est généralement extraite de la partie physisorption des isothermes d’adsorption (méthode BET [21]).
- La distribution de tailles de pore est généralement estimée à partir des branches d’adsorption et/ou de désorption. Cette estimation repose sur l’utilisation de la loi de Kelvin dans laquelle on introduit une fonction $t(P)$ obtenue pour un substrat non poreux (méthode BJH [22]).
- Différentes informations sur la topologie et la morphologie du matériau poreux sont déduites de la forme de la boucle d’hystérésis. En particulier, il est communément admis qu’une boucle d’hystérésis dissymétrique (branche de désorption plus raide que la branche d’adsorption) relève d’effets de “pore blocking” et traduit que les pores du matériau étudié sont connectés. Réciproquement, une boucle d’hystérésis de forme symétrique est interprétée comme la signature d’un matériau constitué de pores réguliers indépendants.

L’émergence au début des années 90 de matériaux poreux ordonnés comme les oxydes céramiques (MCM 41, SBA) [23], [24] dont les morphologies régulières et les dimensions caractéristiques des pores se rapprochent de celles modélisées, permettent d’envisager de tester quantitativement les modèles théoriques et de revisiter les aspects fondamentaux des phénomènes d’adsorption, de condensation capillaire et d’hystérésis dans les

milieux mésoporeux. Dans ce contexte, le silicium poreux présente un intérêt fondamental puisqu'il s'agit d'un matériau mésoporeux bien caractérisé. En effet, la morphologie des couches poreuses consiste en une assemblée de pores tubulaires parallèles entre eux. La longueur des pores ainsi que la porosité, i.e. la fraction de vide au sein de l'échantillon, sont connues avec précision. Les pores, séparés par des parois de silicium monocristallines, sont non connectés. Ils sont de section polygonale et présentent une dispersion en taille assez importante. Il est possible, à partir d'une analyse numérique des clichés de microscopie électronique en transmission (MET), d'obtenir la distribution de tailles de pores. Par exemple, une couche poreuse de porosité 51 % donne une distribution de pores dont la taille caractéristique est de 13 nanomètres avec une dispersion de $\pm 6 \text{ nm}$.

Problématiques de la thèse

La question qui guide une grande partie de ce travail est celle de la description des propriétés thermodynamiques de fluides simples (gaz rares, azote) confinés dans des matrices mésoporeuses. La problématique sous-jacente est double :

- **Adsorption/condensation dans un milieu mésoporeux** - La confrontation des résultats expérimentaux et des prédictions des modèles dédiés à l'adsorption/condensation de gaz se révèle difficile par le fait même que la caractérisation des milieux poreux reposent sur l'analyse des courbes isothermes d'adsorption et qu'il n'existe pas de mesure indépendante de la taille des pores et/ou de la surface spécifique. Dans cette étude, l'estimation de la surface d'adsorption des pores du silicium poreux par microscopie électronique offre la possibilité de déterminer, à une pression donnée, l'épaisseur du film adsorbé avant condensation à partir des isothermes d'adsorption. Cette opportunité combinée à la connaissance de la distribution de tailles de pore des échantillons permet de discuter de manière quantitative de la validité de l'équation de Kelvin. Notons que le silicium poreux permet également d'évaluer l'influence sur les isothermes d'adsorption du désordre lié à la dispersion des pores en termes de taille et de morphologie. Enfin, ce matériau peut être préparé sous forme d'une membrane (pores ouverts aux deux extrémités) ou d'une couche (pores ouverts à une seule extrémité). Il permet donc de tester expérimentalement la conjecture de Cohan qui propose que la condensation capillaire soit irréversible dans le premier cas et réversible dans le second.
- **Irréversibilité du phénomène de condensation capillaire et processus de désorption** - Le fait que le silicium poreux présente des pores non connectés donne l'opportunité de discuter l'origine de l'irréversibilité du phénomène de condensation capillaire en se plaçant dans une description en termes de pores indépendants. En particulier, ce matériau offre la possibilité de discuter le lien entre la forme de la boucle d'hystérésis et la topologie/morphologie du matériau.

Organisation du manuscrit

Le premier chapitre de ce mémoire a pour objet l'étude de la morphologie et de la topologie des pores du silicium poreux à travers une approche combinant MET (couplée à un travail de traitement d'image), analyse par faisceau d'ions et mesures de porosité. Cette étude vise la caractérisation du silicium poreux indépendamment des résultats d'adsorption de fluides simples (Ar, Kr, N₂) qui seront discutés en détail aux chapitres 4 et 5. Cette première partie est aussi l'occasion de présenter d'autres matériaux mésoporeux qui sont couramment étudiés dans la littérature.

Le deuxième chapitre présente les outils théoriques permettant de décrire les phénomènes d'adsorption et de condensation ainsi que les méthodes de caractérisation par adsorption des milieux poreux.

Le troisième chapitre a pour objet la description de la méthode de simulation moléculaire Monte Carlo dans le cadre de la Mécanique Statistique. L'algorithme de Metropolis est présenté pour l'ensemble Grand Canonique, qui est l'ensemble statistique approprié à l'étude des phénomènes de physisorption et de condensation.

Le quatrième chapitre présente nos résultats expérimentaux pour l'adsorption d'argon et d'azote à 77 K pour une couche de silicium poreux de porosité 70 %. Nous montrons que l'épaisseur du film adsorbé extraite à partir de ces données est semblable à celle obtenue pour un pore MCM 41 de diamètre 6 nm et ne présente donc pas de pathologie due à la forme non cylindrique de ses pores. Nous présentons également une étude combinant approche phénoménologique et simulation Monte Carlo montrant l'influence du confinement, de la rugosité de surface et de la morphologie (dissymétrie, constriction) sur l'épaisseur du film adsorbé dans le cas de mésopores de dimension inférieure à 10 nm. Ce travail a pour objectif de préciser la taille critique en dessous de laquelle ces différentes propriétés du milieu poreux modifient la physisorption de gaz avant condensation. Enfin, cette étude nous a également permis de tester la validité de la méthode BET pour la détermination de la surface spécifique d'un matériau poreux.

Dans le cinquième chapitre, nous présentons un test de la conjecture de Cohan à partir de résultats expérimentaux et de simulation Monte Carlo. Nous nous sommes également attachés à comparer les prédictions des modèles (développés pour une assemblée de pores réguliers indépendants) avec les résultats expérimentaux concernant l'adsorption d'azote à 77 K dans le silicium poreux. Nous proposons à la suite, une étude par simulation Monte Carlo de l'influence de la morphologie des pores sur le phénomène de condensation capillaire. Enfin, le caractère irréversible de ce phénomène fait l'objet d'une discussion présentée dans la dernière partie de ce chapitre. Nous considérons un ensemble de résultats expérimentaux pour divers gaz (Ar, Kr, N₂) permettant de discuter de la forme dissymétrique de la boucle d'hystérésis en terme de couplage entre les pores d'une part, et de défauts morphologiques d'autre part.

Bibliographie

- [1] L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan et M. Sliwinska-Bartkowiak, *Rep. Prog. Phys.*, **62**, 1573 (1999).
- [2] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, P. A. Pierotti, J. Rouquerol et T. Siemieniewska *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
- [3] K. Morishige et M. Shikimi, *J. Chem. Phys.*, **108**, 7821 (1998).
- [4] A. Zsigmondy, *Z. Anorg. Chem.*, **71**, 356 (1911).
- [5] W. T. Thomson (Lord Kelvin), *Phil. Mag.*, **42** (4), 448 (1871).
- [6] A. G. Foster, *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 645 (1932).
- [7] L. H. Cohan, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 433 (1938).
- [8] B. V. Derjaguin, in *Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity*, **II**, p154, Butterworths, Londres (1957).
- [9] J. H. de Boer, B. C. Lippens, B. G. Lisen, J. C. P. Broekhoff, A. van den Heuvel et Th. J. Osinga, *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 405 (1966).
- [10] P. J. M. Carrott et K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, **61**, 1835 (1989).
- [11] B. V. Derjaguin et N. V. Churaev, *J. Colloid Interface Sci.*, **54**, 157 (1976).
- [12] R. Evans et U. Marini Bettolo Marconi, *Chem. Phys. Lett.*, **114**, 415 (1985).
- [13] F. Celestini, *Phys. Lett. A*, **28**, 84 (1997).
- [14] R. Evans, U. Marini Bettolo Marconi et P. Tarazona, *J. Chem. Phys.*, **84** (4), 2376 (1986).
- [15] R. Evans, U. Marini Bettolo Marconi et P. Tarazona, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **82** (4), 1763 (1986).
- [16] P. C. Ball et R. Evans, *Langmuir*, **5**, 714 (1989).
- [17] J. P. R. B. Walton et N. Quirke, *Mol. Simul.*, **2**, 361 (1989).
- [18] D. H. Everett in *The structure and Properties of Porous Materials*, Eds. D. H. Everett, F. S. Stone, Proc. Tenth Symp. of Colston Reas. Soc., p 95., J.A. Barker Ibid, Londres (1958).
- [19] G. Mason, *J. Colloid Interface Sci.*, **88**, 36 (1982).
- [20] G. Mason, *Proc. R. Soc. Lond.*, A **390**, 47 (1983).
- [21] S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
- [22] E. P. Barrett, L. G. Joyner et P. H. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).

Bibliographie

- [23] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli et J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- [24] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. Fredrickson, B. Chmelka et G. D. Stucky *Science*, **279**, 548 (1998).

Chapitre 1

Le silicium mésoporeux

Le silicium poreux est un matériau qui présente des propriétés intéressantes pour l'étude des phénomènes de physisorption/condensation de gaz dans des mésopores. Comme nous allons le voir, les couches poreuses obtenues à partir de substrats de silicium fortement dopés au bore présentent des pores tubulaires, de tailles mésoscopiques, qui sont non connectés et permettent donc de discuter les modèles décrivant la condensation du gaz dans des pores indépendants. Enfin, la possibilité d'obtenir des couches poreuses possédant des pores ouverts à une seule ou aux deux extrémités autorise une étude des mécanismes de condensation du gaz dans les pores.

Après avoir rappelé le procédé de synthèse du silicium poreux, nous présenterons une étude par *microscopie électronique en transmission* de la morphologie des couches mésoporeuses obtenues. Nous verrons comment à partir des clichés, il est possible d'estimer une distribution de tailles de pore mais aussi la surface d'adsorption du matériau. Ensuite seront discutées l'absence de connections entre les pores et la possibilité d'obtenir des couches poreuses présentant des pores ouverts à une seule ou aux deux extrémités. Une étude de la nature chimique de la surface des pores du matériau sera aussi présentée. Enfin, l'objet de ce chapitre sera aussi de présenter un certain nombre de matériaux mésoporeux couramment utilisés dans l'étude des phénomènes de physisorption. Ces matrices peuvent être regroupées en deux familles : les verres de silice poreuses tel que le verre "vycor" et les oxydes céramiques tels que les matériaux MCM 41 et SBA 15. Les verres de silice poreuses présentent un désordre qui est de nature topologique et morphologique puisque les pores sont de forme complexe et interconnectés. En revanche, les matériaux MCM 41 ne présentent a priori pas de désordre car sont constitués de pores quasi-cylindriques et monodisperses qui sont non connectés. Le cas des échantillons SBA-15 est plus délicat car il a pu être montré que ces matériaux pores sont connectés par des canaux. Le silicium poreux est un cas intermédiaire qui ne présentent qu'une seule nature de désordre : morphologique. En effet, les pores de ce matériau étant non connectés, seules la dispersion en tailles des sections de pore et leur morphologie non cylindrique n'introduisent du désordre.

1.1 Formation du silicium poreux

En 1956, Uhler [1] et Turner [2], au cours d'études sur l'électropolissage du silicium en milieu d'acide fluorhydrique concentré, montrent que sous certaines conditions de courant et de tension, la dissolution électrochimique du silicium n'est pas homogène et conduit à la formation de films épais, insolubles. Le caractère poreux de ces films sera découvert plus tard, en 1966, par Memming *et al.* [3].

1.1.1 Dissolution anodique du silicium

Le silicium est un solide cristallin qui présente une structure cristallographique du type diamant (deux réseaux cubiques faces centrées décalées d'un quart de diagonale). Le paramètre de maille est $a = 5,43 \text{ \AA}$ et correspond à une densité de $2,32 \text{ g/cm}^3$. Ce matériau est un semi-conducteur intrinsèque où l'atome de silicium voit chacun de ses quatre électrons de valence apparié à un électron d'un atome voisin. Afin de diminuer la résistivité ρ du matériau, on dope celui-ci en substituant à des atomes de silicium, des atomes présentant un nombre différent d'électron de valence. Lorsque le silicium est dopé avec du bore (3 électrons de valence) la conduction s'effectue par les trous créés et le matériau est dit du type p. En revanche, si l'on dope le matériau avec du phosphore (5 électrons de valence) la conduction s'effectue alors par les électrons en excès et le matériau est dit du type n.

Le silicium poreux est obtenu par dissolution électrochimique du silicium dans une solution d'acide fluorhydrique. La réaction électrochimique qui se produit à l'interface Si/électrolyte consiste en une dissolution localisée du substrat laissant certaines parties du substrat intactes. Les surfaces de silicium étant hydrophobes après qu'on les ait nettoyées de leurs impuretés dans différents solvants, on augmente le mouillage entre la solution électrolytique et la surface du silicium poreux en diluant la solution d'acide fluorhydrique dans une solution d'éthanol pur. Les solutions auxquelles de l'éthanol a été ajouté permettent d'assurer un meilleur transport de l'acide fluorhydrique dans les pores et facilite d'autre part l'évacuation des bulles d'hydrogène formées au cours de l'attaque. Cet ajout d'éthanol garantit donc l'homogénéité latérale et l'uniformité en profondeur de la couche poreuse obtenue en assurant un transport efficace de l'électrolyte au sein des pores et sur l'ensemble de la surface géométrique de l'échantillon.

La cellule électrochimique est en Téflon afin de résister à l'attaque chimique de l'acide fluorhydrique (Fig. 1.1). La plaquette de silicium est appliquée contre un bloc de métal qui constitue l'anode du système. La face avant de la plaquette est en contact avec la solution électrolytique dans laquelle se trouve la cathode, constituée d'un matériau conducteur résistant à l'acide fluorhydrique (une électrode en platine généralement). La dissolution du silicium, qui se produit lors du passage du courant, peut se réaliser soit en fixant la densité de courant J (mode galvanostatique), soit en fixant la différence de potentiel

entre les deux électrodes V (mode potentiostatique).

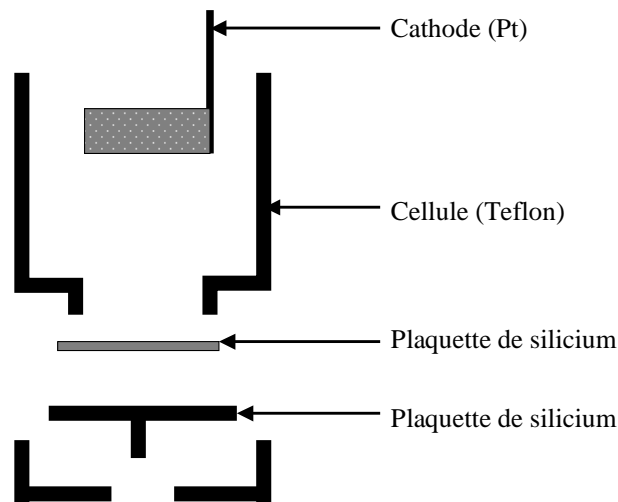


FIG. 1.1 – Vue transverse de la cellule de dissolution électrochimique. D'après Halimaoui [4].

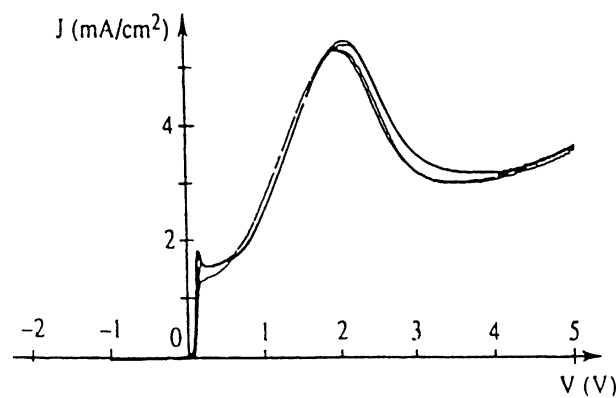


FIG. 1.2 – Courbe caractéristique courant J - tension V de l'attaque électrochimique à l'interface Si (type p)/solution fluorée. D'après Chazalviel [5].

La figure 1.2 présente le comportement courant-tension $J(V)$ de la dissolution anodique du silicium. Cette allure est caractéristique de l'attaque électrochimique de substrats dopés au bore (p : accepteur d'électron) et ce, même si la concentration de dopants y est importante (p^+).

- Aux fortes différences de potentiel correspond le régime d'électropolissage ; l'attaque du silicium est homogène et la surface du substrat est lisse et plane.
- Pour de faibles différences de potentiel, la densité de courant J augmente rapi-

1.1 Formation du silicium poreux

dement avec la polarisation. L'attaque, laissant des parties de silicium intactes, s'effectue en profondeur dans la couche et donne ainsi lieu à la formation d'une couche poreuse. La formation des pores ne se produit que dans la partie initiale de la courbe $J(V)$ pour une différence de potentiel inférieure à celle du pic dit d'électropolissage.

- Pour les valeurs intermédiaires des différences de potentiel, il n'y a pas formation d'une couche mésoporeuse. La surface du substrat présente un aspect peau d'orange qui résulte de la compétition entre l'électropolissage et la formation de silicium poreux.

Dans le cas où le substrat de silicium constitue la cathode du système, on n'observe pas de formation d'une couche poreuse, et ce, que le matériau soit de type p (excès de trous h^+) ou de type n (excès d'électrons e^-). Ceci semble indiquer que la dissolution du silicium se fait par l'apport de trous h^+ à l'interface Si/électrolyte qui fragilisent les liaisons Si/Si. Cette hypothèse est confortée par l'absence de dissolution d'un substrat de silicium de type n dans l'obscurité. En revanche, si l'on éclaire ce substrat avec une source de lumière dont les photons ont une énergie E_γ supérieure au gap entre la bande de valence et la bande de conduction, alors il y a création de paires électron-trou et on observe la formation d'une couche poreuse [6].

1.1.2 Paramètres des couches de silicium poreux

Les paramètres caractérisant les couches de silicium poreux, telles que la porosité, l'épaisseur de la couche, la dimension des pores et la microstructure dépendent des conditions de la dissolution électrochimique. Ces conditions incluent la concentration d'acide fluorhydrique, la densité de courant, le dopage du substrat (type et concentration en dopants) ainsi que le temps d'attaque.

La porosité P est définie comme la fraction de vide au sein de la couche poreuse et peut-être déterminée par des mesures gravimétriques. Le substrat de silicium est pesé avant et après la dissolution anodique (M_1 et M_2) et après la dissolution rapide de toute la couche poreuse dans une solution NaOH (M_3) (Figure 1.3).

La porosité est alors donnée par l'équation suivante :

$$P = \frac{(M_1 - M_2)}{(M_1 - M_3)} \quad (1.1)$$

En utilisant la densité ρ_{Si} du silicium, l'épaisseur d et le volume poreux de la couche poreuse sont :

$$d = \frac{(M_1 - M_3)}{\rho_{Si} S} \quad V_{poreux} = \frac{(M_1 - M_2)}{\rho_{Si}} \quad (1.2)$$

où S est la surface attaquée.

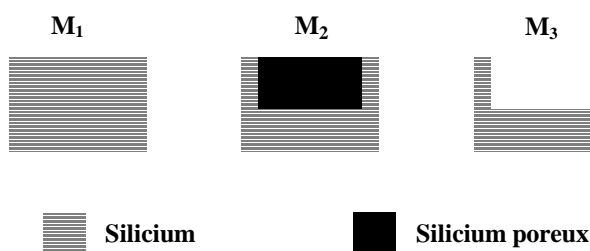


FIG. 1.3 – Principe des pesées permettant de connaître avec précision la porosité et l'épaisseur de la couche de silicium poreux.

Pour un substrat d'une résistivité donnée, la porosité est fonction de la concentration d'acide fluorhydrique et de la densité de courant imposée. Dans le cas d'un matériau de type p, à concentration d'acide donnée, la porosité augmente lorsqu'on augmente la densité de courant J . Toujours pour ce type de substrat, à densité de courant J fixée, la porosité diminue lorsqu'on augmente la concentration d'acide [7].

L'épaisseur de la couche poreuse varie linéairement avec la durée de la dissolution. La vitesse d'attaque, qui est fonction de la concentration d'acide fluorhydrique et de la densité de courant, est de l'ordre de $\sim 1\mu m/min$.

1.2 Morphologie des couches de silicium poreux

Nous avons vu que l'anodisation du silicium monocristallin, sous certaines conditions opératoires, produit une attaque sélective et localisée du silicium. Les caractéristiques microscopiques des couches de silicium poreux dépendent de paramètres tels que le type de substrat et les conditions de concentration d'acide, de densité de courant choisies lors de la dissolution électrochimique. Nous présentons ici la morphologie des couches de silicium poreux obtenues à partir de substrats fortement dopés au bore (type p⁺).

1.2.1 Etude par Microscopie Electronique en Transmission

La porosité est un paramètre macroscopique qui ne donne pas d'informations sur la morphologie de la couche poreuse. Les informations sur la taille et la forme des pores sont difficiles à obtenir et différentes techniques expérimentales ont été utilisées. Les études de microscopie électronique en transmission (MET) [8] montrent que la morphologie de la couche poreuse dépend du type de substrats utilisés et notamment de la concentration en dopants. La dissolution électrochimique de substrats de type p donne des couches poreuses dont les pores et les parois sont de très petites dimensions entre 1 nm et 5

1.2 Morphologie des couches de silicium poreux

nm (microporeux et mésoporeux). Le réseau de pores est très homogène (isotrope) et les pores semblent interconnectés (morphologie de type “éponge”). Lorsque les substrats initiaux sont fortement dopés (type p^+), les tailles des pores et des parois augmentent. La structure de la couche poreuse devient anisotrope, avec de longs pores qui débouchent à la surface de l'échantillon. Des études menées sur des substrats d'orientation cristallographique différentes [9] montrent que les pores se propagent uniquement dans la direction cristallographique [100]. Cette dernière observation s'explique par le fait que les plans (100) sont les moins compacts et donc les plus favorables pour l'attaque électrochimique.

Dans le cadre de cette thèse, notre choix s'est porté sur les couches poreuses obtenues à partir de substrats fortement dopés au bore (type p^+) et dont la surface est perpendiculaire à l'axe [100]. L'intérêt de ce type de couche poreuse est qu'elles présentent des tailles de pores mésoscopiques qui permettent d'étudier le phénomène de condensation capillaire. D'autre part, la morphologie colonnaire des pores autorise *a priori* une caractérisation du matériau plus facile que dans le cas de matériaux présentant un réseau isotrope de pores fortement interconnectés. La morphologie des couches de silicium poreux que nous avons préparées, a été étudiée au moyen d'un microscope électronique JEOL 2000 EX dont le faisceau d'électrons est monochromatique $\lambda = 0,025 \text{ \AA}$, soit une énergie de 200 keV. Cette étude a été effectuée en collaboration avec Yang Shu Wang et Christian Ricolleau du Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie des Universités Paris 6 & 7. Pour obtenir les clichés en transmission, il est nécessaire d'obtenir des échantillons suffisamment minces pour qu'ils ne soient pas opaques au faisceau d'électrons (en limitant le phénomène de diffusion multiple des électrons qui produisent détériorent le contraste de l'image en assombrissant les clichés y compris dans les zones de “vide”). Dans le cas d'électrons d'une énergie de 200 keV, l'épaisseur de l'échantillon doit être inférieure à 1000 \AA . Pour observer ces vues de plan, nous sommes partis d'un échantillon (2 mm par 2 mm), présentant la couche poreuse supportée par du silicium compact, que l'on colle contre une rondelle de cuivre, côté couche poreuse. Le substrat est alors aminci par abrasion mécanique en frottant contre des billes dont le diamètre est de quelques micromètres. Lorsque l'épaisseur de l'échantillon n'est plus que de quelques dizaines de micromètres, on effectue alors un bombardement ionique sous vide avec un faisceau d'ions Ar^+ en incidence rasante jusqu'à la perforation. Les ions Ar^+ ayant une énergie de 5 keV, la vitesse d'érosion pour le silicium est de l'ordre de 5 $\mu\text{m}/h$. L'observation se fait alors en plaçant le faisceau du microscope électronique sur les bords de la perforation qui présentent des zones d'une épaisseur inférieure à 1000 \AA . Les vues de plan, obtenues pour deux échantillons d'une porosité de 51 % et de 70 % sont montrées sur la figure 1.4. Les deux échantillons ont été obtenus à partir de substrats identiques de type p^+ dont la résistivité est d'environ $3.10^{-3} \Omega.cm$. Ces clichés révèlent que la morphologie des couches poreuses peut être décrite comme un réseau de pores (en blanc) de section polygonale séparés par des parois de silicium (en noir).

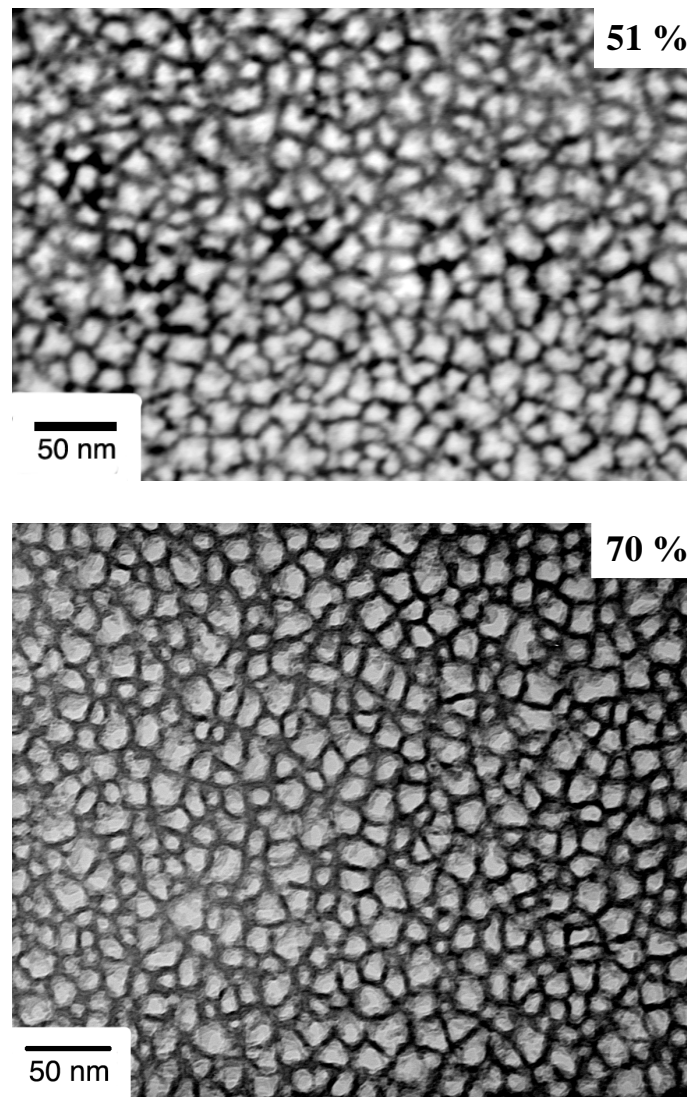


FIG. 1.4 – **Vues de plan. Axe d'observation [100].** Images MET en 'champ clair' des couches de silicium poreux de type p^+ (100) de porosité 51 % (*en haut*) et 70 % (*en bas*). Les pores (en blanc) sont de section polygonale et ont une dimension moyenne de 13 nm et 25 nm respectivement pour les couches de porosité 51 % et 70 %. Les pores sont séparés par des parois de silicium (en noir) d'une épaisseur constante d'environ 4-5 nm.

La dimension apparente des parois de silicium restantes (figure 1.4) est à peu près constante et ne semble pas dépendre de la porosité puisque celle-ci est identique pour les deux couches de porosités différentes. En fait, c'est le dopage initial du substrat qui détermine cette épaisseur des parois. Pour le substrat que nous avons utilisé, l'épaisseur des parois est de 4-5 nm. Les paramètres qui varient avec la porosité sont la densité de pores et la dimension des pores. La densité moyenne de pores est de l'ordre de $3,4 \cdot 10^{11}/cm^2$ pour la couche de porosité 51 % et $1,2 \cdot 10^{11}/cm^2$ pour la couche de porosité 70

1.2 Morphologie des couches de silicium poreux

%. Chacune des deux couches poreuses présente une dispersion importante en tailles de pore. La couche de porosité 51 % possède des pores d’une dimension moyenne autour de 13 nm, alors que la couche de porosité 70 % possède des pores d’une dimension autour de 25 nm. Les coupes transverses (figure 1.5) observées par Grosman *et al.* [8] confirment la morphologie colonnaire des couches poreuses obtenues à partir de substrats p^+ fortement dopé et montrent que les pores se propagent selon l’axe $[100]$ du substrat. Dans le plan de l’image, les pores se disposent selon un motif “en nid d’abeille”. En mesurant la dispersion en perte d’énergie d’un faisceau de proton en fonction de l’inclinaison du faisceau par rapport à l’axe $[100]$ du substrat, Amsel *et al.* ont étudié l’anisotropie des couches poreuses obtenues à partir de substrats de type p^+ . Leurs travaux montrent que la direction de l’axe des pores est identique à $0, 1^\circ$ près à l’axe cristallographique $[100]$ du substrat [10].

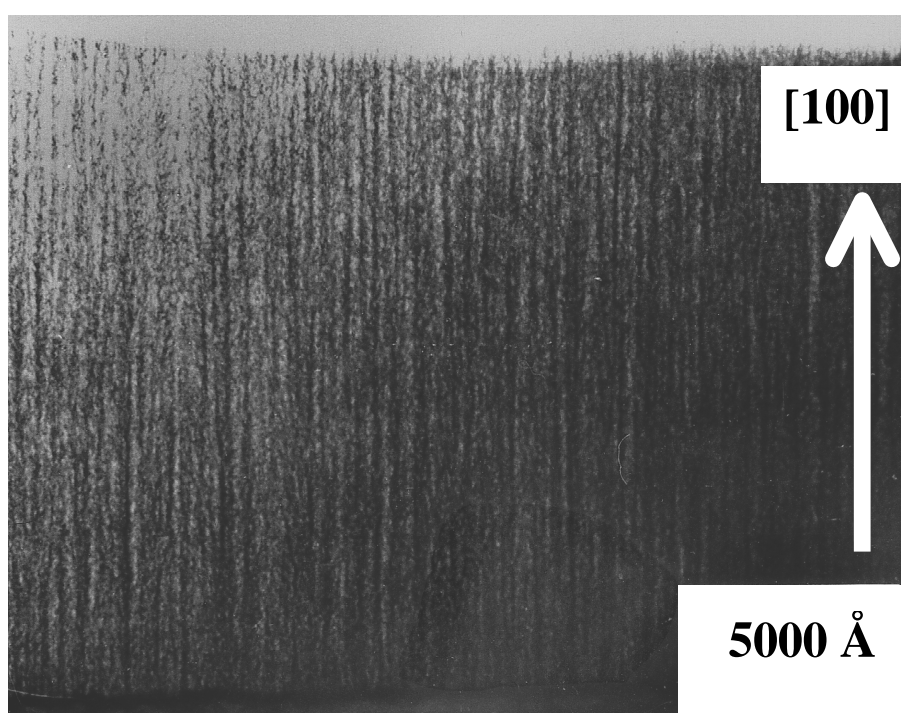


FIG. 1.5 – **Vue transverse. Axe d’observation $[110]$.** Image MET en ‘champ clair’ d’une couche de silicium poreux de type p^+ (100) d’une porosité 66 %. Les pores (en blanc) sont séparés par des parois de silicium (en noir) d’une épaisseur constante d’environ 10 nm. D’après Grosman *et al.* [8]

La structure des parois de silicium de la couche poreuse a été étudiée par la diffraction du faisceau d'électrons (200 keV) du microscope. Le faisceau incident, dont l'ouverture est comprise entre 10^{-4} et 10^{-5} rad, a été aligné perpendiculairement à la surface des échantillons (surface (100)). Le diagramme de diffraction obtenu dans le cas de la couche d'une porosité de 51 % est montré sur la figure 1.6. Ce diagramme montre que la couche poreuse a parfaitement conservé le caractère monocristallin du substrat de silicium. L'absence d'anneaux larges et diffus indique, en particulier, que cette couche poreuse ne présente pas de zone de silicium amorphe.

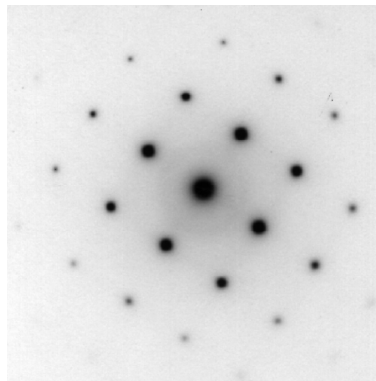


FIG. 1.6 – **Diagramme de diffraction électronique** (axe d'observation [100]) obtenue pour une couche de porosité 51 %. La couche poreuse a parfaitement conservé le caractère monocristallin du substrat.

Le tableau suivant rassemble les principaux paramètres des deux couches de silicium poreux présentées dans cette étude de microscopie électronique. Le substrat initial est fortement dopé au bore (type p^+ $\rho \sim 3.10^{-3} \Omega.cm$).

Substrat	Densité de courant J mA/cm^2	Electrolyte Acide : Solvant : eau HF(40 %), Ethanol	Porosité	Densité de pores $(/cm^2)$	Dimension des pores (nm)	Epaisseur des parois (nm)
p^+	20	3 : 1 : 0	51 %	$3,4 \cdot 10^{11}/cm^2$	13 ± 6	4-5
p^+	50	1 : 1 : 0	70 %	$1,2 \cdot 10^{11}/cm^2$	25 ± 12	4-5
p^+	20	3 : 4 : 1	80 %	-	45 ± 20	4-5

1.2.2 Analyses d'image

L'anisotropie de la morphologie des couches de silicium poreux facilite l'estimation d'une distribution de tailles de pores à partir des clichés de microscopie électronique [12]. Le travail de squelettisation des images de microscopie présenté ici a été effectué en collaboration avec Monick Simon du Pôle Image de l'UFR de Géographie, Histoire et Sciences Sociales de l'Université Paris 7. Les clichés de microscopie électronique ont été numérisés au Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie des Universités Paris 6 & 7 à l'aide d'une caméra monochrome CCD, haute résolution. L'analyse des images a été réalisée au moyen du logiciel de traitement d'images NIH-image et du programme d'analyse développé pour Macintosh par W. Rasband du National Institute of Health (USA) (<http://rsb.info.nih.gov/>).

L'hypothèse sous-jacente à toute méthode de traitement d'image est que la porosité ne dépend pas de la profondeur à laquelle est observé la surface en vue de plan. La figure 1.7 présente le volume poreux d'une couche de silicium poreux tracé en fonction de son épaisseur. Cette étude a été réalisée en préparant des couches de même porosité 70 % (concentration d'acide, densité de courant, substrats de type p^+ identiques) mais d'épaisseurs différentes. Pour chaque échantillon, nous avons alors déterminé *via* les équations (1.2) le volume poreux et l'épaisseur de la couche. On vérifie que le volume poreux est bien proportionnel à l'épaisseur de la couche et que la porosité est donc homogène sur toute la profondeur du matériau. Cette absence de gradient de porosité justifie que le traitement d'image effectué à une profondeur donnée soit valable pour l'ensemble de l'épaisseur de l'échantillon.

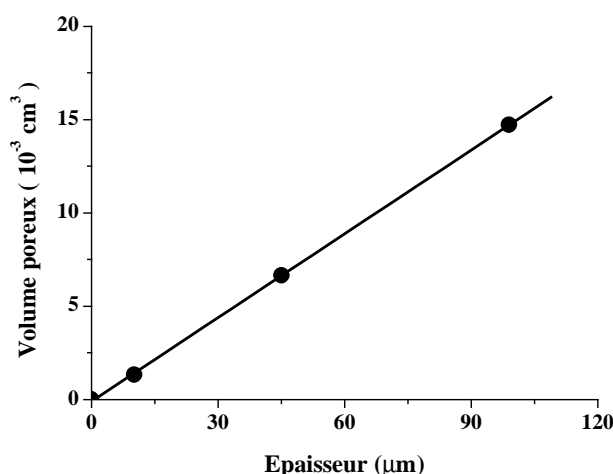


FIG. 1.7 – Evolution du volume poreux avec l'épaisseur .

1.2.2.1 Squelettisation

Les vues planaires de microscopie électronique (figure 1.4) sont obtenues par transmission du faisceau d'électrons à travers toute l'épaisseur de l'échantillon observé, soit quelques dizaines de nanomètres. Afin d'estimer une distribution de tailles de pores à partir de ces clichés, nous devons, dans un premier temps, obtenir une image binaire noir-blanc qui permette de définir, à la profondeur donnée de la surface observée, le contour de chaque pore. Pour cela, la méthode consiste à déterminer le "squelette" de l'image i.e. le réseau de lignes très fines (1 pixel) représentant l'ensemble des parois observées sur l'image initiale. Le squelette ainsi obtenu est ensuite épaissi de manière homogène jusqu'à ce que l'image reproduise la porosité connue par les mesures gravimétriques. La figure 1.8 montre l'image obtenue après cette procédure de squelettisation pour l'échantillon d'une porosité de 70 %. Les parois qui apparaissent sur l'image ainsi obtenue sont, par construction, d'une épaisseur constante. Le fait de supposer des parois homogènes dans le cadre du traitement d'image proposé ici semble raisonnable puisque les variations de l'épaisseur "apparente" des parois sur le cliché initial de microscopie électronique sont relativement faibles par rapport à celles des pores de l'échantillon. Notons que les parois sur l'image après squelettisation suivi d'un épaississement sont légèrement moins larges que celles observées sur l'image brute. Ceci peut s'expliquer par des effets d'ombres qui conduisent à une épaisseur apparente des parois correspondant à leur plus large dimension. La squelettisation proposée ici permet donc de définir l'épaisseur moyenne des parois et, comme nous allons le voir au paragraphe suivant, d'estimer une distribution de tailles de pore de l'échantillon.

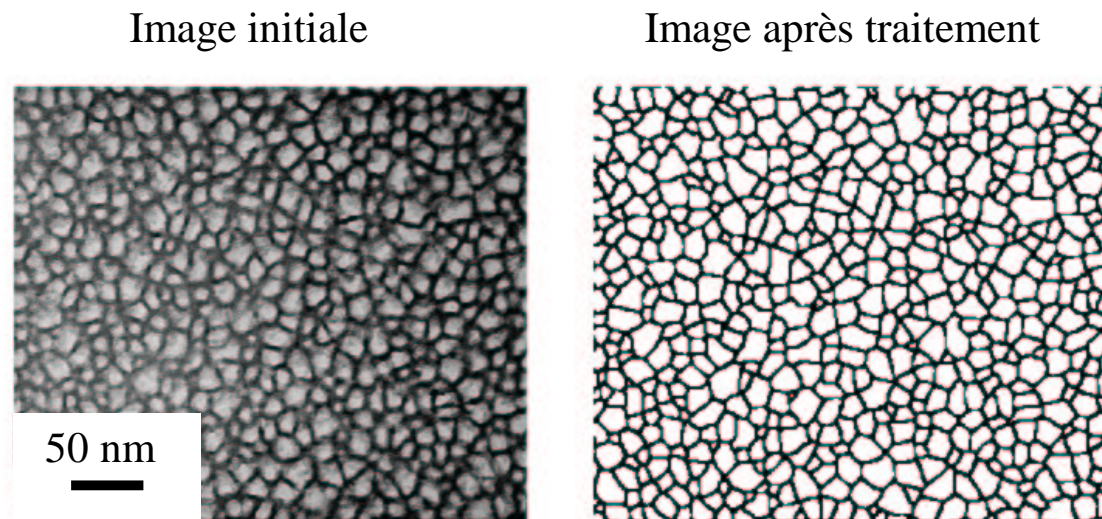


FIG. 1.8 – Vue transverse et image obtenue après avoir rendu l'image binaire par squelettisation puis épaississement pour reproduire la porosité de l'échantillon de porosité 70 % (cf. texte).

1.2 Morphologie des couches de silicium poreux

1.2.2.2 Seuillage

Nous discutons maintenant l'homogénéité des parois et, en particulier, la possibilité que les pores du silicium poreux présentent des constriction le long de leur axe. Afin de discuter cette éventualité, la figure 1.9 présente une vue transverse de microscopie électronique (haute résolution) d'un échantillon de silicium mésoporeux de type P⁺. Ce micrographe a été obtenu par Joubert *et al.* du laboratoire d'optronique de Lannion en collaboration avec Errien *et al.* de l'Institut des Matériaux de Nantes [11]. Les pores (en blanc), d'un diamètre autour de 50 nm, présentent *a priori* une surface irrégulière. En particulier, une première interprétation semblerait indiquer la présence de constriction le long de la paroi du pore. Etant donné la difficulté d'interpréter un tel micrographe, cette conclusion n'est cependant pas aussi immédiate. En effet, la microscopie électronique offre une vue à 2D d'un objet à 3D i.e. une superposition sur un même plan de l'ensemble de la matière avec lequel le faisceau d'électrons interagit. En particulier, les “apparentes” constriction sur la figure 1.9 pourraient correspondre à des “ombres” d'une matière qui ne seraient pas située dans le plan de symétrie du pore. La figure 1.10 illustre comment, partant d'un pore cylindrique régulier montré en (a), la microscopie électronique en transmission peut conduire à des interprétations erronées. Afin d'observer par microscopie électronique en transmission le pore (objet à 3D), il est nécessaire d'amincir le matériau afin que celui-ci ne soit pas opaque au faisceau d'électrons (cf. chapitre 1). Cette érosion est inhomogène et peut ne pas détruire complètement la matière située au dessus du plan de symétrie du pore tel que nous l'avons schématisé en (b). Le faisceau d'électrons, en interagissant avec ce “surplus” de matière, conduit au micrographe montré en (c) qui présente des zones d'ombres. Ces zones d'ombres peuvent être interprétées, de manière erronée, comme la signature de constriction le long de l'axe du pore. Ainsi, ce raisonnement montre qu'il semble difficile d'apporter la preuve formelle de la présence de constriction au sein des pores du silicium poreux à partir de vues transverses du matériau. En revanche, nous allons voir que les vues de plan de l'échantillon permettent de discuter semi-quantitativement la constance des parois (et donc de la taille du pore) le long de l'axe du pore. Cette estimation repose sur un traitement d'image (seuillage) différent de la squelettisation que nous avons présenté précédemment.

Afin de discuter l'homogénéité des parois, nous avons effectué un seuillage des clichés en vue de plan de telle façon que l'image finale (noir et blanc) soit de porosité identique à celle de l'échantillon mesurée par gravimétrie. L'ensemble des seuillages présentés dans ce sous paragraphe repose sur l'hypothèse que l'on attribue les inhomogénéités de luminosité des parois à des inhomogénéités de la largeur de celles-ci. Or, ces inhomogénéités peuvent, au moins en partie, être dues à des différences d'épaisseur de l'échantillon qui sont causées par l'étape d'abrasion ionique (pour amincir la couche de silicium poreux). Dans cette perspective, le travail présenté dans ce sous-paragraphe donnera donc une limite supérieure des variations possibles de l'épaisseur d'une paroi.

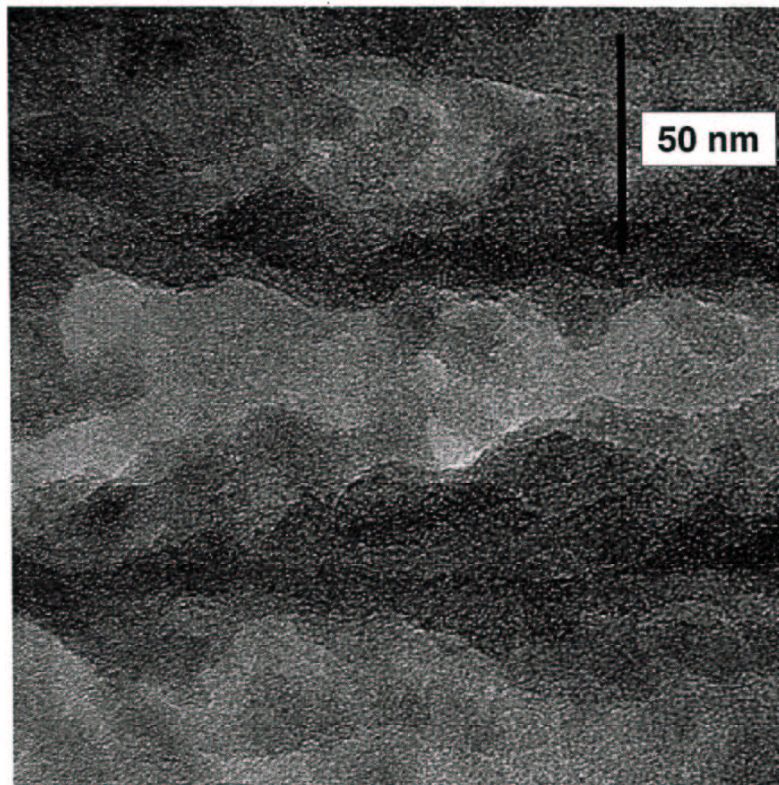


FIG. 1.9 – Vue transverse de microscopie électronique (haute résolution) d’un échantillon de silicium mésoporeux de type P^+ . L’espace poreux (vide) apparaît en clair, les parois de silicium poreux en sombre. Les pores sont d’un diamètre autour de 50 *nm*. D’après [11].

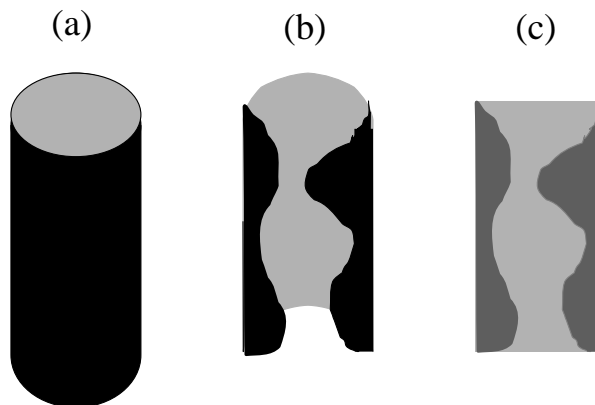


FIG. 1.10 – Différentes étapes permettant d’aboutir à un cliché de microscopie électronique en transmission d’un pore cylindrique en vue transverse. (a) Pore cylindrique initial, (b) même pore après abrasion permettant d’amincir l’échantillon : la surface en noir est la surface externe du pore, la surface en gris clair est la surface interne. (c) Schéma du micrographe (2D) obtenu d’après l’objet (3D) montré en (b). La présence de zones d’ombres (gris foncé) peut conduire à une présence “apparente” mais erronée de constriction dans la section du pore.

1.2 Morphologie des couches de silicium poreux

Les clichés de microscopie électronique présente en général une “luminosité” inhomogène i.e. certaines parties apparaissent globalement plus sombres que d’autres. Ces effets proviennent de ce que les parties observées ne sont pas nécessairement d’une épaisseur identique. Afin de corriger cet effet, nous avons adopté la démarche suivante. Dans un premier temps, nous avons calculé la transformée de Fourier de l’image. Ensuite, nous avons reconstruit l’image initiale par la transformée de Fourier inverse après avoir “coupé” dans le spectre les petits vecteurs d’onde (correspondant aux variations de luminosité sur des distances importantes). L’image ainsi reconstruite est semblable à l’image initiale mais ne présente plus de gradient de luminosité : l’ensemble des parties du cliché apparaissent d’une luminosité identique. La figure 1.11(a) présente la vue de plan obtenue pour un échantillon de silicium poreux de porosité 70 % après homogénéisation de l’image selon la procédure proposée (l’image initiale est montrée sur la figure 1.4). A partir de la vue planaire de microscopie électronique que nous venons d’obtenir (figure 1.11(a)), nous avons donc ajusté le seuil de luminosité pour obtenir un contraste binaire qui reproduise la porosité que nous connaissons par les mesures gravimétriques. La figure 1.11(b) montre l’image en noir et blanc ainsi obtenue. Cette image binaire présente un ensemble de pores qui apparaissent alors connectés. Enfin, les parois restantes ne sont pas d’une épaisseur constante. Ce seuillage montre donc que si l’on utilise la porosité connue de l’échantillon, il n’est pas possible de reproduire l’ensemble des parois qui sont observées sur le cliché initial de microscopie électronique. En particulier, ce traitement de l’image montre que les parois de l’échantillon ne sont pas d’une épaisseur homogène. En effet, si les parois de l’échantillon étaient de dimension constante sur l’ensemble de l’épaisseur de l’échantillon, le seuillage ainsi effectué devrait permettre de reproduire l’ensemble des parois de l’image initiale. Ce résultat est cohérent avec celui issu de la squelettisation : les parois définies sur l’image binaire issue du squelette épaissi (figure 1.8) sont moins larges que les parois apparentes sur l’image brute.

L’image après seuillage à la porosité expérimentale n’est pas une représentation fidèle du matériau étudié puisqu’elle ne permet pas de rendre compte des parois entre pores que nous observons sur le cliché initial (figure 1.11(a)). En effet, la présence de parois effondrées ne peut pas être envisagée car, comme nous le montrerons au paragraphe 3 de ce chapitre, le silicium poreux est constitué de pores non connectés. Nous avons alors cherché à déterminer la porosité “naturelle” de l’image de microscopie électronique i.e. la porosité permettant, après seuillage, de faire apparaître l’ensemble des parois. Cette porosité est de 40 % environ et l’image seuillée correspondante est présentée sur la figure 1.12. Cette image binaire reproduit l’ensemble des parois observées sur le cliché initial de microscopie électronique. En revanche, cette image possède une porosité nettement inférieure à la porosité de l’échantillon (70 %). Ceci montre que les murs séparant les pores sur l’image brute “cachent” une partie de la porosité de l’échantillon. En conséquence, il semble que les parois ne soient pas d’épaisseur homogène le long de l’axe des pores. L’épaisseur “apparente” des parois sur l’image seuillée avec une porosité de 40 % surestime l’épaisseur réelle (par conséquent, la taille des pores extraite de cette image est une sous-estimation de la taille moyenne des pores). Une analyse de l’image binaire, seuillée à une porosité de 40 %, nous permet donc d’estimer la largeur maximale des parois et de déterminer la plus

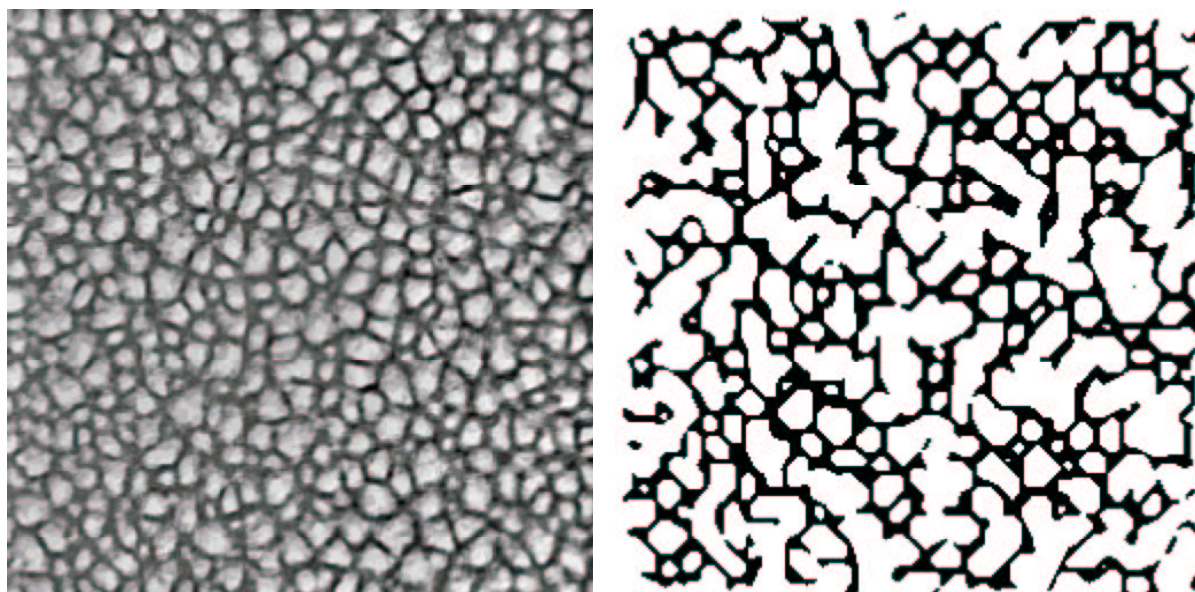


FIG. 1.11 – (a) Vue de plan. Axe d'observation $[100]$. Image MET en 'champ clair' d'une couche de silicium poreux de type p^+ (100) de porosité 70 %. L'image a été homogénéisée à partir de la transformée de Fourier de l'image initiale et en filtrant les petits vecteurs d'onde (cf. texte). (b) Image obtenue après avoir rendu l'image binaire en ajustant le seuil pour reproduire la porosité de l'échantillon de porosité 70 %.

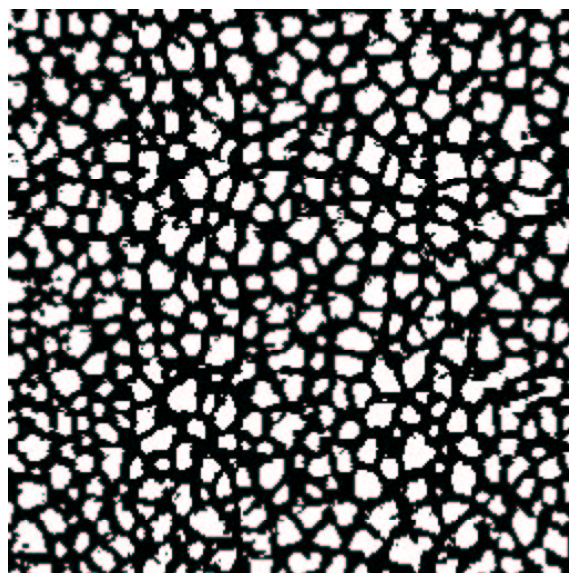


FIG. 1.12 – Image binaire obtenue d'après le cliché de microscopie électronique présentée sur figure 1.11(a) en ajustant le seuil pour que l'ensemble des parois observées sur l'image brute restent apparentes (le seuil de porosité est alors de 40 %.)

1.2 Morphologie des couches de silicium poreux

petite dimension des pores. La taille minimale de pore qui sera extraite est une limite inférieure car elle correspond au cas où, à une profondeur donnée, le pore “se resserre” sur l’ensemble de son pourtour. Or, il est difficilement envisageable que les inhomogénéités des parois soient en phase i.e. épaissement de la paroi sur l’ensemble du périmètre à une même profondeur (cf. figure 1.13(a)). Ainsi, la taille minimale que nous obtenons à partir de l’image seuillée à une porosité de 40 % est la limite inférieure de ce que l’on attend dans le cas général illustrée sur la figure 1.13(b). Quoiqu’il en soit, ce travail nous permet néanmoins d’estimer les inhomogénéités de la taille d’un pore et de comparer celles-ci à la valeur moyenne extraite d’après l’image obtenue par squelettisation puis épaissement des parois (figure 1.8). Cette comparaison est présentée et discutée dans le paragraphe suivant.

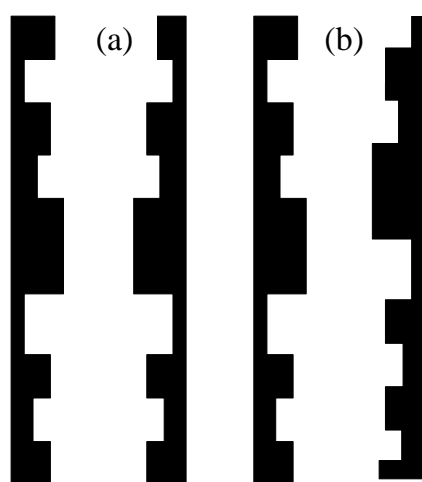


FIG. 1.13 – (a) Schéma d’un pore dont les parois inhomogènes se resserrent en phase. (b) Cas général d’un pore dont les parois sont inhomogènes : il n’existe pas de corrélation entre les épaissements des parois.

1.2.3 Dimension et morphologie des pores

1.2.3.1 Distributions de tailles de pore

A partir des images binaires obtenues après squelettisation (figure 1.8), on peut déterminer pour chaque pore sa section ainsi que son périmètre. La somme des périmètres P_i de chaque pore i multipliée par l'épaisseur de la couche poreuse d donne alors une estimation S_{ADS}^{MET} de la surface spécifique du matériau :

$$S_{ADS}^{MET} = d \sum_i P_i \quad (1.3)$$

La somme des aires des sections A_i de chaque pore i , multipliée par l'épaisseur de la couche poreuse d , donne évidemment le volume poreux de l'échantillon puisque la "porosité" de l'image a été ajustée de façon à reproduire la porosité du matériau :

$$V_{poreux} = d \sum_i A_i \quad (1.4)$$

Afin d'estimer la dimension latérale moyenne de chaque pore et obtenir ainsi une distribution de tailles de pore, nous avons modélisé chacun d'entre eux par un cylindre (circulaire) qui aurait une section de même aire que celle du pore observé en microscopie électronique (figure 1.14).

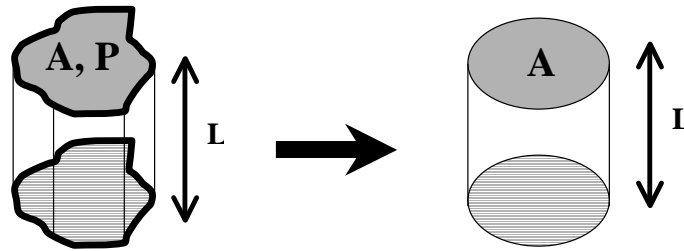


FIG. 1.14 – Schéma du principe d'estimation d'une distribution de tailles de pores à partir des clichés (vues de plan) de microscopie électronique en transmission. Les pores observés, qui possèdent une section A et un périmètre P , sont modélisés par des pores (circulaire) dont la section est A .

La figure 1.15 montre, pour les échantillons de porosité 51 % et 70 %, la distribution des diamètres de cercle que nous avons obtenue par ce traitement. La distribution pour l'échantillon de porosité 51 % (70 %) a été déterminée pour un ensemble de 592 (506) pores observés sur une image d'une surface de $0,165 \mu m^2$ ($0,459 \mu m^2$). Nous voyons que la dimension moyenne des pores de la couche de porosité 51 % est de 13 nm alors que la

1.2 Morphologie des couches de silicium poreux

couche de plus grande porosité présente des pores d'un diamètre moyen autour de 25 nm. La dispersion en tailles de pores, donnée par la largeur à mi-hauteur des distributions est de l'ordre de la moitié de la dimension moyenne des pores, soit ± 6 nm pour l'échantillon de porosité 51 % et ± 13 nm pour l'échantillon de porosité 70 %.

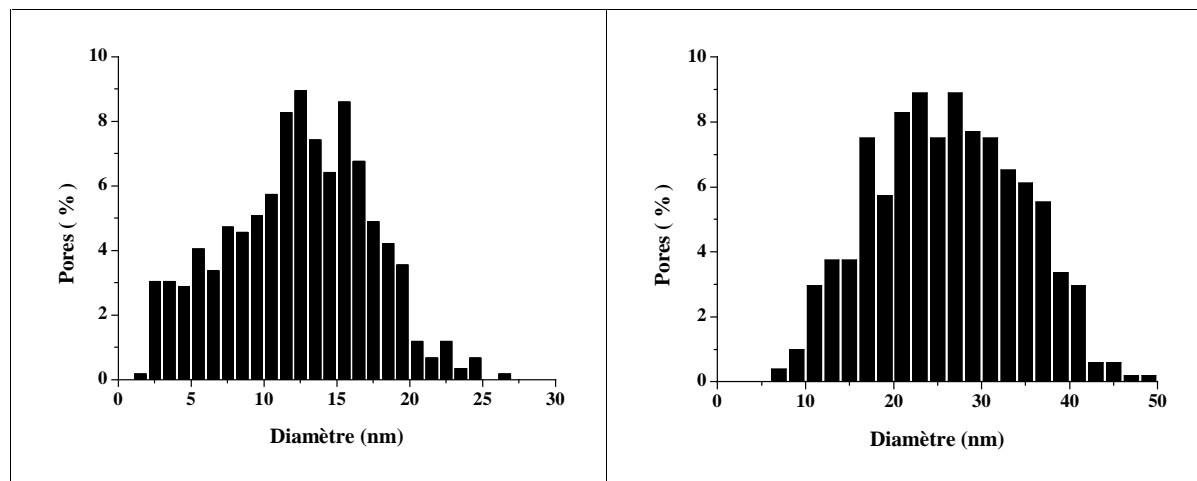


FIG. 1.15 – Distribution de tailles de pore des couches de silicium poreux de porosité 51 % (à gauche) et 70 % (à droite) montrées sur la figure 1.4. Les tailles de pores sont estimées à partir du traitement numérique des images MET et correspondent aux diamètres de cercles qui auraient la même surface que la section des pores. Ces distributions concernent 592 pores sur une surface analysée de $0,165 \mu m^2$ pour l'échantillon de porosité de 51 % et 506 pores sur une surface analysée de $0,459 \mu m^2$ pour l'échantillon de porosité de 70 %.

1.2.3.2 Périmètre des pores et surface d'adsorption

La distribution de tailles de pore que nous venons d'estimer (figure 1.15), ne peut rendre compte de la surface d'adsorption du matériau. En effet, la modélisation des pores du matériau en cylindres circulaires présentant une section de même aire néglige l'irrégularité des parois (présence d'angles, dissymétrie, rugosité) qui augmente significativement la surface du matériau. Ainsi, ce n'est pas la taille moyenne mais le périmètre moyen des pores qui permet de donner une estimation de la surface du matériau. Le principe de ce traitement est présenté sur la figure 1.16.

En utilisant, l'équation (1.3), on trouve alors une surface d'adsorption de $169,7 m^2/cm^3$ (soit $143,5 m^2/g$) pour la couche de porosité 51 % et de $121,0 m^2/cm^3$ (soit $74,5 m^2/g$) pour la couche de porosité 70 %. Afin d'estimer l'écart à une géométrie de pore circulaire,

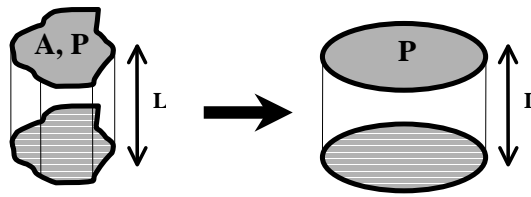


FIG. 1.16 – Schéma du principe d'estimation d'une distribution de tailles de pores à partir des clichés (vues de plan) de microscopie électronique en transmission. Les pores observés, qui possèdent une section A et un périmètre P, sont modélisés par des pores (circulaire) dont le périmètre est P.

nous avons estimé la distribution de pores circulaires de même périmètre que les pores observés en microscopie électronique. Les résultats obtenus à partir des images binaires des couches de porosité 51 % et 70 % sont montrés sur la figure 1.17. Les deux distributions ainsi obtenues sont centrées autour de 14 nm et 30 nm pour les couches de porosité 51 % et 70 % respectivement.

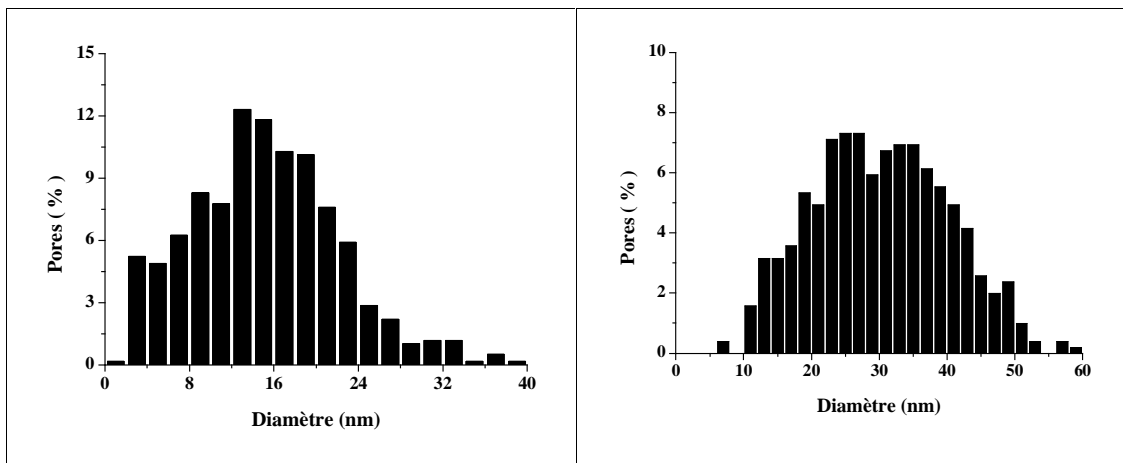


FIG. 1.17 – Distribution de tailles de pore des couches de silicium poreux de porosité 51 % (à gauche) et 70 % (à droite) montrées sur la figure 1.4. Les tailles de pores sont estimées à partir du traitement numérique des images MET et correspondent aux périmètres de cercles qui auraient la même surface que la section des pores. Ces distributions concernent 592 pores sur une surface analysée de $0,165 \mu m^2$ pour l'échantillon de porosité de 51 % et 506 pores sur une surface analysée de $0,459 \mu m^2$ pour l'échantillon de porosité de 70 %.

Cet écart à la géométrie circulaire provient notamment d'une certaine dissymétrie des pores du matériau. Nous avons estimé cette dissymétrie, à l'aide du logiciel NIH image, en déterminant pour chaque pore l'ellipse la plus "proche" de la section du pore.

1.2 Morphologie des couches de silicium poreux

1.2.3.3 Dissymétrie des pores

Afin de déterminer l'ellipse représentant le plus fidèlement chacun des pores, nous sélectionnons une partie de l'image ne contenant qu'un seul pore. L'image étant numérisée, cette sélection contient N pixels qui appartiennent soit au pore, soit à la paroi. Associons alors à chaque pixel i , la variable η_i qui vaut :

$$\begin{aligned}\eta_i &= 1 \text{ si le pixel } \in \text{ pore} \\ \eta_i &= 0 \text{ si le pixel } \notin \text{ pore}\end{aligned}\tag{1.5}$$

Le barycentre de l'ensemble des pixels pour lesquels η_i vaut 1 permet de définir le centre du pore. En admettant ce point comme centre d'ellipse, choisissons alors arbitrairement une ellipse qui correspond aussi à un ensemble de pixels et définissons la variable ξ_i de manière analogue à η_i :

$$\begin{aligned}\xi_i &= 1 \text{ si le pixel } \in \text{ ellipse} \\ \xi_i &= 0 \text{ si le pixel } \notin \text{ ellipse}\end{aligned}\tag{1.6}$$

Afin de limiter le nombre d'ellipses d'essai, nous impose que l'aire de celle-ci soit égale à l'aire de la section du pore :

$$\sum_{i=1}^N \eta_i^2 = \sum_{i=1}^N \xi_i^2\tag{1.7}$$

Le choix final de l'ellipse est alors celui qui minimise le recouvrement du pore par l'ellipse. Ce recouvrement χ peut être défini de la manière suivante :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N (\eta_i - \xi_i)^2\tag{1.8}$$

Pour chaque pore, on obtient alors les dimensions (petit axe / grand axe) de l'ellipse qui reproduit le plus fidèlement la section du pore initial. Les résultats de ce travail effectué sur la couche de porosité 70 % est présenté sur la figure 1.18. Pour chacun des 506 pores observés sur le cliché de microscopie électronique, sont reportés le grand diamètre (axe des abscisses) et le petit diamètre (axe des ordonnées) des ellipses ainsi déterminées. On observe que les pores du silicium poreux s'écarte légèrement d'une géométrie circulaire. Si l'on définit la dissymétrie de chaque pore comme le rapport du petit diamètre sur le grand diamètre, alors la dissymétrie moyenne des pores du silicium poreux vaut 0,7.

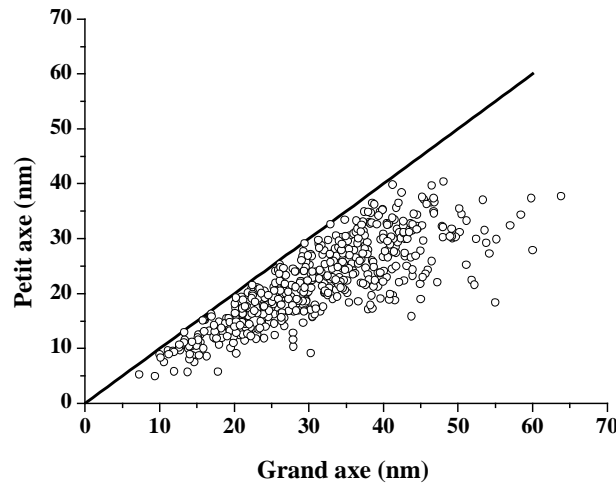


FIG. 1.18 – Petit axe en fonction du grand axe de l'ellipse qui reproduit le mieux les 506 pores observés en MET de la couche de porosité 70 % (Surface de l'image analysée $0,459 \mu m^2$). La droite de pente 1 indique ce que l'on attend pour des pores de section circulaire.

1.2.3.4 homogénéité/inhomogénéité de la taille des pores le long de leur axe

Nous avons montré précédemment qu'une analyse de l'image binaire, seuillée à une porosité de 40 %, permet d'estimer la largeur maximale des parois et de déterminer la plus petite dimension des pores. Ainsi, de manière analogue aux distributions obtenues à partir des images squelettisées (figure 1.15), nous avons estimé pour cette image issue d'un seuillage la taille d'un pore comme le diamètre du cercle qui aurait une section de même aire que le pore observé en microscopie électronique. La figure 1.19 présente cette distribution extraite de l'image binaire correspondant à une porosité de 40 %. Nous présentons également la distribution que nous avons obtenue précédemment à partir du squelette dont les parois ont été épaissies pour reproduire la porosité de l'échantillon (70 %). Ces deux distributions sont donc la distribution de tailles moyennes des pores et la distribution de tailles minimales des pores. Les valeurs moyennes des deux distributions montrées sur la figure 1.19 sont 20 et 25 nm, soit une différence de 5 nm (les largeurs à mi-hauteur sont, quant à elles, quasi-identiques ~ 12 nm). Notons que cette différence de valeur moyenne est une limite maximale de variation du diamètre du pore. En effet, cette réduction de 5 nm du diamètre correspond au cas où, à une profondeur donnée du pore, la paroi serait d'une épaisseur maximale sur tout le périmètre du pore (cf. figure 1.13). De plus, nous avons vu que cette estimation repose sur l'hypothèse (lors du seuillage) que les inhomogénéités de luminosité sur l'image initiale traduisent des inhomogénéités de la largeur des parois. Or, nous avons déjà précisé que ces différences de luminosité peuvent provenir de l'étape d'abrasion ionique qui induit sans doute des inhomogénéités d'épaisseur de l'échantillon. Enfin, étant donné que l'épaisseur apparente des parois sur le cliché initial est de 5 nm, il n'est pas *a priori* possible de rogner les murs de plus

1.2 Morphologie des couches de silicium poreux

de $2,5\text{ nm}$ (de chaque côté de la paroi). Le travail que nous venons de présenter nous a donc permis de caractériser les inhomogénéités maximales de la dimension d'un pore et d'estimer l'erreur (5 nm) sur la taille des pores estimées à partir des images squelettisées dont les parois ont été épaissies. Notons qu'en toute rigueur, il ne peut pas être exclu qu'il existe des constriction au sein des pores plus importantes que les inhomogénéités que nous venons d'étudier. Nous devons cependant noter que celles-ci ne peuvent pas être mises en évidence par les différentes analyses d'images que nous avons présentées. En particulier, ceci semble indiquer que, si de telles constriction existent, leur nombre doit être faible.

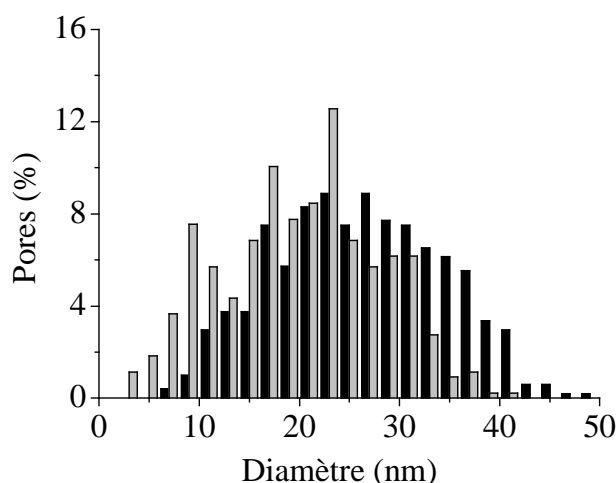


FIG. 1.19 – Distributions extraites des clichés de microscopie électronique en transmission (vues de plan) : à partir du squelette de l'image réépaissi pour reproduire la porosité 70 % de l'échantillon (en noir), à partir de l'image seuillée dont la porosité est 40 % (en gris).

1.3 Absence d'interconnexions entre les pores

Nous avons cherché à montrer l'absence ou la présence d'interconnexions entre les pores du silicium poreux [13]. L'expérience a consisté à obstruer une partie des pores d'un échantillon de silicium poreux (porosité 70 %) par un dépôt d'aluminium. Après une oxydation thermique de l'ensemble de l'échantillon dans une atmosphère de l'isotope 18 de l'oxygène, nous avons dosé l'oxygène 18 dans les pores situés sous le dépôt et ceux situés à côté du dépôt. L'éventuelle présence d'interconnexions entre les pores devant conduire à une oxydation des pores obstrués par le dépôt, ce dosage devait permettre de montrer la présence d'interconnexions.

1.3.1 Description de l'expérience

Le dépôt d'aluminium, d'une épaisseur estimée à 5000 Å, a été obtenu sous vide par évaporation d'un filament d'aluminium. Afin d'augmenter l'adhérence du dépôt sur la surface externe de l'échantillon poreux, nous avons effectué un recuit à 450°C sous atmosphère neutre d'argon.

Nous avons vérifié que le dépôt d'aluminium était bien localisé sur la surface externe de la couche poreuse sans pénétrer à l'intérieur des pores. A l'aide de l'accélérateur d'ions Van de Graff du Groupe de Physique des Solides, nous avons étudié le profil en profondeur de la concentration d'aluminium par rétrodiffusion Rutherford (RBS). Cette technique d'analyse [14][15] repose sur l'interaction coulombienne des ions incidents avec les noyaux des atomes de l'échantillon. La cible (le dépôt d'aluminium) est bombardée par un faisceau d'ions monocinétiques et l'on détecte les particules rétrodiffusées après avoir subi des chocs élastiques avec les noyaux. L'énergie de ces particules après collision est la signature du noyau par lequel elles ont été rétrodiffusées ainsi que de la profondeur à laquelle le choc a eu lieu. L'analyse en énergie des spectres RBS obtenus permet de déterminer la composition chimique d'échantillons, et ce dans les régions proches de la surface (quelques μm). Le nombre de particules émises, $N(\Delta E)$ à une énergie comprise entre E et $E + \Delta E$, dans une direction θ et un angle solide $\Delta\Omega$, est relié au nombre de particules incidentes Q et à la section efficace coulombienne partielle $\frac{\partial\sigma(E,\theta)}{\partial\Omega}$ par la relation :

$$N(\Delta E) = \int_{E+\Delta E}^E \rho(z) Q \frac{\partial\sigma(u,\theta)}{\partial\Omega} \Delta\Omega du \quad (1.9)$$

$\rho(z)$ étant la concentration volumique en fonction de la profondeur des atomes présents dans la cible, ce spectre est caractéristique de l'échantillon.

Nous avons comparé les spectres de rétrodiffusion obtenus en bombardant un dépôt d'aluminium situé sur une couche poreuse et un dépôt effectué dans les mêmes conditions

1.3 Absence d'interconnexions entre les pores

mais situé sur un échantillon de silicium non poreux. Les spectres de la rétrodiffusion $^4\text{He}^+$ par chacun des dépôts sont montrés sur la figure 1.20. Aux hautes énergies correspondent les particules qui ont été rétrodiffusées par les atomes d'aluminium alors qu'aux faibles énergies les particules détectées ont été rétrodiffusées par les atomes de silicium. La présence du pic situé autour du canal 225 indique l'énergie des particules rétrodiffusées par les noyaux situés à l'interface Al/Si. La superposition des deux spectres obtenus indique que le profil en profondeur des espèces chimiques sont identiques (aluminium puis silicium) pour le dépôt sur silicium compact et pour le dépôt sur silicium poreux. Ce résultat montre que le dépôt d'aluminium n'a pas pénétré au sein de la couche poreuse mais est resté localisé au dessus de l'ensemble des pores.

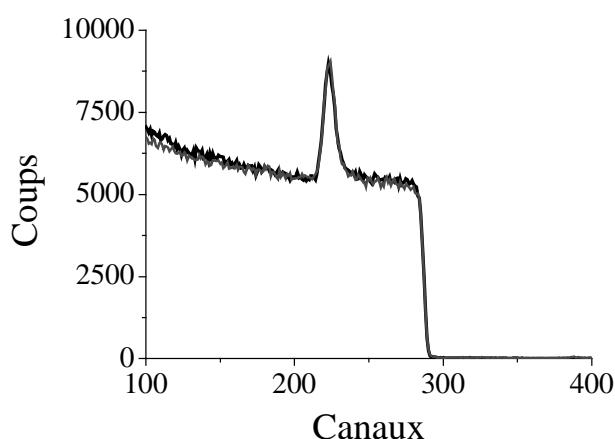


FIG. 1.20 – Spectre de rétrodiffusion Rutherford $^4\text{He}^+$ pour un dépôt d'aluminium situé sur une couche de silicium poreux (ligne grise) et pour un dépôt d'aluminium déposé sur un substrat de silicium compact (ligne noire). L'énergie initiale des particules $^4\text{He}^+$ est 2 MeV (3,75 keV/canal).

1.3.2 Dosage de l'oxygène ^{18}O

L'oxydation thermique de l'ensemble de l'échantillon a été effectué pendant une heure à 300°C sous une atmosphère de 12 mbar d'oxygène O_2 enrichi en isotope ^{18}O (99 %). Ce procédé conduit à la formation d'une fine couche d'oxyde de silicium d'une épaisseur de l'ordre de 1 nm.

L'oxygène a ensuite été dosé par microanalyse nucléaire à l'accélérateur Van de Graff du Groupe de Physique des Solides. Dans le cas de cette technique d'analyse [14], on détecte les produits des réactions nucléaires induites par les particules incidentes sur les noyaux cibles. Les modes opératoires (géométrie, détection) sont semblables à ceux de l'analyse de rétrodiffusion Rutherford. Pour doser l'oxygène ^{18}O de la couche poreuse,

nous avons induit la réaction $^{18}\text{O}(\text{p}, \alpha)^{15}\text{N}$ par un faisceau de protons. La section efficace de cette réaction, qui est déterminée expérimentalement [16], présente une résonance, d'une largeur $\Gamma = 2 \text{ keV}$, pour des protons d'une énergie autour de 629 keV (figure 1.21).

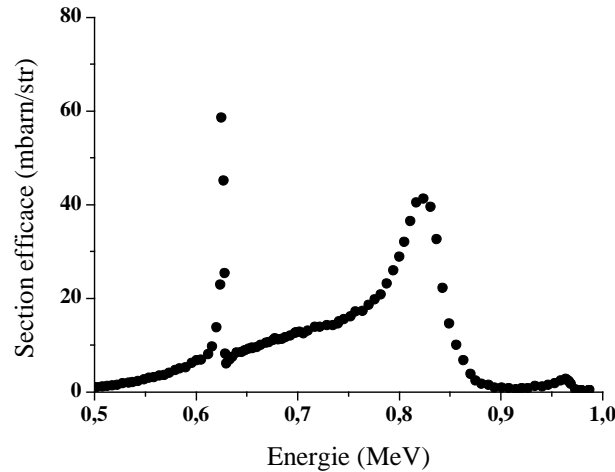


FIG. 1.21 – Section efficace de la réaction nucléaire $^{18}\text{O}(\text{p}, \alpha)^{15}\text{N}$. Le spectre a été obtenu à un angle de détection de 150° par rapport à la direction incidente du faisceau de protons. D'après [16].

Cette résonance permet de doser l'oxygène ^{18}O à une profondeur donnée. En effet, lorsque l'énergie incidente du faisceau correspond à l'énergie de résonance, on ne détecte que les particules provenant d'une réaction produite en surface. En revanche, lorsqu'on augmente cette énergie de ΔE , la réaction ne se produit que lorsque les ions incidents ont perdu cet excès d'énergie en traversant la matière. Le dosage de l'oxygène sous le dépôt a donc été effectué en augmentant l'énergie du faisceau de façon à prendre en compte la perte d'énergie des protons à travers la couche d'aluminium ($\Delta E \simeq 40 \text{ keV}$).

Les spectres de réaction nucléaire obtenus sous le dépôt et à côté du dépôt sont montrés sur la figure 1.22. Le pic α obtenu à dans la région non masquée par le dépôt d'aluminium indique la présence d' ^{18}O provenant de l'oxydation thermique. Etant donné la présence du dépôt, la valeur attendue du pic α provenant de la réaction à la surface des pores masqués par celui-ci est à une énergie plus basse de 100 keV que dans le cas où le faisceau a été placé à côté. L'absence de pic, lorsqu'on bombarde l'échantillon sous le dépôt, indique donc qu'il n'y a pas eu d'oxydation dans cette région du matériau. Le nombre de coups observés dans cette région est inférieur d'un ordre de grandeur au nombre de coups détectés à côté du dépôt. Nous avons vérifié que ce faible nombre de coups observé sous le dépôt est égal au nombre de coups détectés sur un échantillon témoin qui n'a pas été oxydé (figure 1.23) et correspond donc à un "bruit de fond" qui provient de réactions nucléaires avec les atomes de silicium, de bore, ...

1.3 Absence d'interconnexions entre les pores

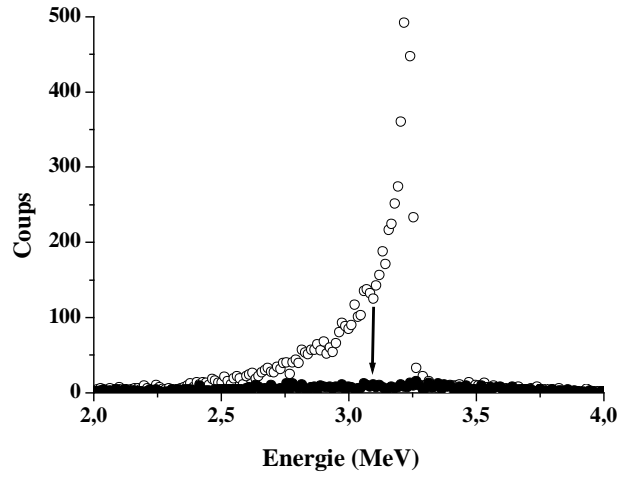


FIG. 1.22 – Spectres α obtenus à partir de la réaction $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ induite par un faisceau de protons d'une énergie $E_p = 629 \text{ keV}$. (o) couche de silicium poreux après une oxydation thermique dans une atmosphère d' $^{18}\text{O}_2$. (●) Partie de la couche poreuse protégée par un dépôt d'aluminium. La flèche indique l'énergie à laquelle est attendu le pic provenant de l'oxydation sous le dépôt.

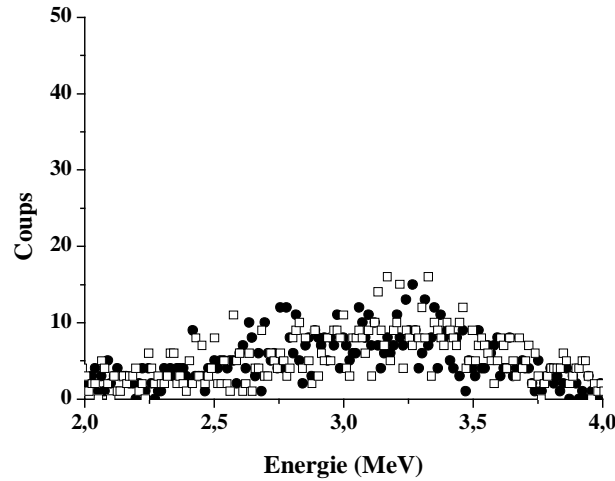


FIG. 1.23 – Spectres α obtenus à partir de la réaction $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ induite par un faisceau de protons d'une énergie $E_p = 629 \text{ keV}$. (●) Echantillon oxydé thermiquement dans une atmosphère d' $^{18}\text{O}_2$ et masqué par un dépôt d'aluminium. (□) Echantillon témoin non oxydé.

En toute rigueur, l'absence d'oxydation dans la région protégée par le dépôt d'aluminium montre donc que le silicium poreux est composé de pores non percolants. En effet, cette expérience montre qu'il n'est pas possible de trouver un chemin *via* des connections permettant de relier l'ensemble des pores du système (auquel cas la région protégée par le dépôt aurait été oxydée). Ainsi, si les pores sont connectés entre eux, il existe au moins

des ensembles de pores non connectés aux autres. En conséquence, nous pensons qu'il est raisonnable de décrire le matériau comme une assemblée de pores non connectés, même si il ne peut être exclu que certaines parois entre pores soient parfois "accidentellement" percées.

1.4 Membrane poreuse

Un des intérêts fondamentaux du silicium poreux est qu'il peut être séparé de son substrat de silicium compact : il est ainsi possible, et ce pour la première fois, d'étudier l'adsorption isotherme de gaz dans un même matériau présentant des pores ouverts soit à une extrémité (couche supportée par le substrat) soit ouverts aux deux extrémités (couche séparée de son substrat).

Le matériau poreux obtenu par dissolution électrochimique de silicium monocristallin possède des pores qui sont fermés à une extrémité par la présence du substrat. A la fin de la formation de la couche poreuse, il est possible de passer dans un régime d'électropolissage en accroissant la densité de courant (figure 1.2). La réaction électrochimique n'est alors plus sélective, i.e. formation d'une couche poreuse, mais concerne l'ensemble du substrat de silicium. Les parois de silicium qui restent au cours de la formation de la couche poreuse, sont désertées en porteurs libres. En effet, les mesures de résistivité électrique sur des couches poreuses de type p^+ après retrait de l'électrolyte montrent que les couches poreuses sont des semi-conducteurs quasi-intrinsèques [17]. Nous pensons que ce résultat est un fort argument indiquant que les murs de silicium ne sont pas attaqués par l'électropolissage. Ainsi, cette seconde attaque en régime d'électropolissage conduit à dissoudre les parois restantes seulement au niveau du fond des pores et on observe alors le détachement de la couche poreuse. On obtient alors une membrane poreuse, présentant des pores ouverts aux deux extrémités. Au même titre que l'absence de porteurs libres dans les parois restantes de silicium explique qu'elles n'aient pas été attaquées lors de la dissolution électrochimique, il semble que cette étape d'électropolissage n'a pas changé les pores initiaux (morphologie, tailles) de la couche poreuse obtenue dans un premier temps. La membrane ainsi obtenue présente donc des pores ouverts aux deux extrémités mais dont la distribution de formes et de tailles est inchangée par rapport à la couche poreuse. Un autre argument en faveur de cette identité est que les deux matériaux possèdent des volumes poreux spécifiques (cm^3/g) égaux à 1 % près. Nous discutons ce point au cours du chapitre 5.

1.5 Nature et composition chimique du silicium poreux

Le silicium poreux est un matériau bien caractérisé d'un point de vue chimique. De nombreuses études [18] ont permis de déterminer la passivation chimique des parois de silicium. Ces travaux ont aussi montré la présence d'impuretés que l'on sait estimer quantitativement. Enfin, la possibilité de modifier la passivation des parois de ce matériau par des traitements thermiques permet d'envisager l'étude de l'effet de la nature chimique sur les phénomènes d'adsorption.

1.5.1 Etude de la surface du silicium poreux

Grosman *et al.* [19] ont montré par des mesures d'absorption infra-rouge à basse température que la surface des couches de silicium poreux est complètement passivée par des espèces hydrides SiH , SiH_2 , SiH_3 . Ils ont montré [14] par la méthode ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis), qui consiste à analyser les spectres d'énergie de recul des protons issus des collisions élastiques avec un faisceau d'hélium, que le rapport du nombre d'atomes H sur le nombre d'atomes Si est de l'ordre de 0,1 à 0,2 selon la porosité. Enfin, les analyses de réactions nucléaires effectuées par Grosman *et al.* indiquent que le reste de la surface est recouverte d'impuretés telles que fluor (F), carbone (C), oxygène (O). Le tableau suivant regroupe le rapport des nombres d'impuretés sur nombre de silicium qu'ils ont obtenues pour différentes couches poreuses [19].

Echantillon	O/Si	F/Si	C/Si	H/Si
p^+ (47 %, 9 μm)	0,015	0,009	0,02	0,13
p^+ (80 %, 11 μm)	0,022	0,016	0,03	0,26
p^+ (53 %, 10 μm)	0,021	0,017	0,025	0,18
p^+ (80 %, 10 μm)	0,020	0,018	0,03	0,25

Le fluor ainsi que l'hydrogène proviennent bien entendu de la solution fluorée utilisée comme électrolyte pour former les couches poreuses. Une fois remis à l'air, les échantillons subissent une oxydation lente qui modifie la couverture chimique en remplaçant les liaisons SiH_x , qui recouvre initialement presque l'ensemble de la surface des pores du matériau, par des groupements SiOH ou SiOSi . Le faible nombre d'atomes de carbone ($\text{C/Si} \sim 3\%$) et d'oxygène ($\text{O/Si} \sim 2\%$) proviennent, quant à eux, d'une contamination par l'environnement de ces couches une fois sorties de la solution de formation.

1.5.2 Changement de passivation de surface du silicium poreux

Comme cela a déjà été évoqué au cours de ce chapitre, il est possible d'oxyder thermiquement les couches de silicium poreux et donc de modifier la nature chimique de sa surface. L'étape préalable à ce traitement est une préoxydation d'une heure de la couche à 300°C dans une atmosphère de 12 mbar d' O_2 qui permet de stabiliser la structure et la morphologie du matériau pour les étapes ultérieures. Pour l'étape d'oxydation proprement dite, il est usuel de travailler à une température de 1000°C qui est suffisamment élevée pour minimiser l'apparition de défauts à l'interface Si/SiO_2 . Morazzani [20] a estimé l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la durée du traitement thermique. Cette épaisseur est notamment estimée à 7 Å après l'étape de préoxydation et à 30 Å après une oxydation de 8 minutes à 1000°C .

Nous avons fait subir à un échantillon de silicium poreux (type p^+ , porosité 65 %) une oxydation d'une heure à 1000°C . Le cliché de diffraction électronique montré sur la figure 1.24 indique que l'échantillon a été complètement oxydé.

La silice ayant une densité proche de celle du silicium cristallin ($\rho_{\text{Si}} \simeq 2,3 \text{ g/cm}^3$), l'apport d'atomes d'oxygène au cours de l'oxydation conduit à une diminution de la taille des pores car augmente le volume du substrat. La figure 1.25 montre des vues de plan obtenues sur l'échantillon de silicium poreux et le même échantillon après le traitement d'oxydation. À partir de ces clichés de microscopie électronique, nous avons estimé les distributions de tailles de pores des matériaux en modélisant les pores par des cylindres de section de même surface que les pores réels (figure 1.14). Les distributions ainsi extraites sont centrées autour d'un diamètre de 25 nm pour l'échantillon non oxydé et 20 nm pour l'échantillon oxydé.

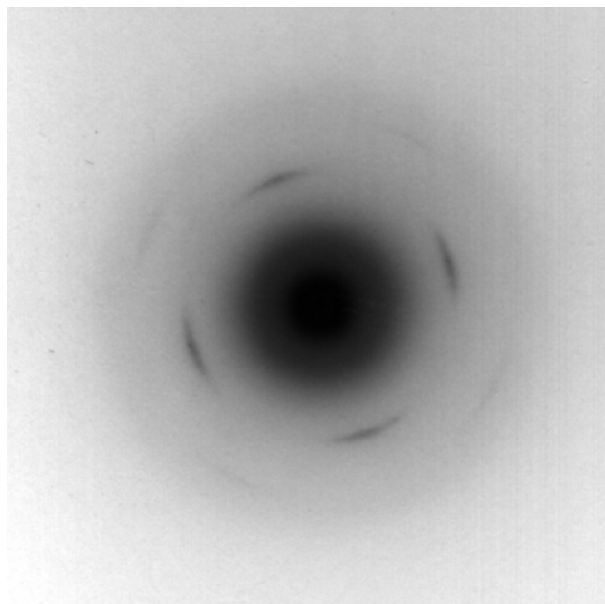


FIG. 1.24 – **Diagramme de diffraction électronique** (axe d'observation $[100]$) obtenue pour une couche de porosité 65 %. La couche poreuse a été oxydée thermiquement pendant une heure à 1000°C sous une atmosphère de 12 mbar d' O_2 .

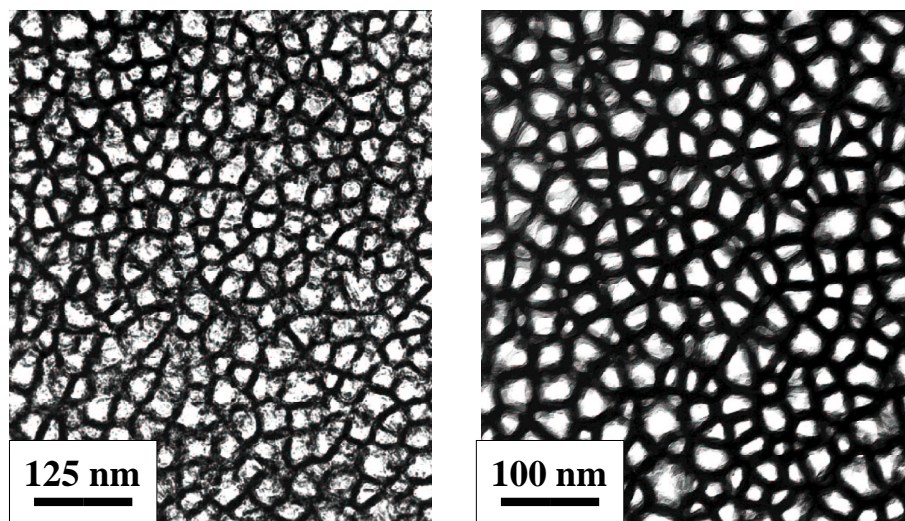


FIG. 1.25 – **Vues de plan. Axe d'observation $[100]$.** Images MET en 'champ clair' d'une couche de silicium poreux de type p^+ (100) avant (à gauche) et après (à droite) une oxydation thermique d'une heure à 1000°C sous une atmosphère de 12 mbar d' O_2 . La porosité avant oxydation est de 65 %. Les pores (en blanc) ont gardé la mémoire de la morphologie de la couche poreuse initiale (forme et anisotropie des pores).

Une autre possibilité de modification de la nature chimique du silicium poreux consiste à nitrurer thermiquement le matériau. Après une étape de préoxydation sous une pression de 12 mbar d'oxygène à 300⁰ C, les échantillons sont traités à 1000⁰ C sous une pression de 12 mbar d'ammoniac. A une telle température l'ammoniac NH₃ se décompose et décore la surface du matériau en formant un film Si₃N₄ d'une épaisseur de quelques nanomètres [20].

Nous avons jusqu'ici décrit le silicium poreux en mettant en avant les propriétés qui font de ce matériau un substrat intéressant pour l'étude des phénomènes d'adsorption de gaz dans un milieu poreux. Ces propriétés sont les suivantes :

- Les études par microscopie électronique en transmission que nous avons réalisées révèlent que le silicium poreux présente une morphologie fortement anisotrope en forme de “nid d'abeille” dans laquelle les pores sont perpendiculaires à la surface (100) du substrat. Les pores sont séparés les uns des autres par des parois de silicium, d'une épaisseur constante (~ 5 nm), qui restent monocristallines.
- Le silicium poreux présente un réseau de pores non interconnectés. Nous avons pu montré expérimentalement l'absence d'interconnection latérale entre les pores.
- La porosité, l'épaisseur et donc le volume poreux des couches poreuses sont déterminés avec une grande précision par des mesures gravimétriques. Les pores dont les sections sont de forme polygonale sont tous de même longueur et l'on peut faire varier cette longueur de quelques microns à quelques centaines de microns.
- Un traitement numérique des clichés de microscopie électronique en vue de plan permet d'estimer la distribution de tailles de pores du matériau.
- La nature chimique des parois du silicium poreux est bien caractérisée. De plus, il est possible de modifier cette nature chimique par des traitements thermiques.

Lorsqu'on étudie les phénomènes de physisorption/condensation de gaz dans un milieu poreux, il est utile de séparer les solides mésoporeux selon que les pores du matériau peuvent être considérés ou non comme indépendants les uns des autres. Dans la partie suivante sont présentés deux classes de matériaux mésoporeux qui sont sans doute les plus utilisées dans ce type d'étude. La première est constituée des verres poreux tel que le vycor. Ces matériaux qui possèdent des pores interconnectés, i.e. non indépendants, sont obtenus, comme nous allons le voir, par un processus de décomposition spinodale d'un mélange de différents oxydes. La deuxième classe de matériaux mésoporeux est composée des oxydes céramiques poreuses. Ils sont obtenus par procédé dit de “template” moléculaire qui sera décrit.

1.6 Autres matériaux mésoporeux

Les matériaux qui sont présentés ici (verres poreux et oxydes céramiques) possèdent des pores dont les parois sont de nature chimique identique (silice). La différence essentielle entre ces deux familles réside dans l'organisation des pores. En effet, alors que les verres poreux présente une morphologie isotrope, les oxydes céramiques présente des pores qui définissent une structure hexagonale 2D.

1.6.1 Verres poreux de silice

Les verres à porosité contrôlée présente l'intérêt qu'il est possible d'obtenir des échantillons couvrant de larges gammes de porosités (50 %-75 %) et de tailles moyennes de pore (4-400 *nms*)[21]. Partant d'un mélange de verres telles que SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , ils sont préparés par un processus dit de décomposition spinodale. Lorsque le mélange, qui se situe thermodynamiquement dans la région de coexistence des différents liquides est refroidi par trempe, un processus dynamique de séparation de phases s'engage. Ce lent processus de diffusion liquide-liquide conduit à la séparation du mélange en une phase riche en SiO_2 et une phase riche en B_2O_3 [22]. Les deux phases, séparées par une distance qui croît avec le temps selon une loi de puissance, forment alors un réseau complexe et fortement interconnecté. Après un refroidissement final du matériau à température ambiante, la phase riche en bore est enlevée par une succession de bains d'acide et l'on obtient un verre poreux constitué à 96 % de silice SiO_2 . La taille moyenne des pores est donnée par la taille des domaines de séparation des deux phases avant le refroidissement complet de l'échantillon.

La figure 1.26 montre un cliché de microscopie en balayage d'un verre poreux possédant des pores d'une taille d'environ 300 *nm*. Les pores, qui forment un réseau fortement interconnecté, s'écartent d'une géométrie simple de type cylindrique ou sphérique.

Le Vycor (Corning Vycor brand 7930), qui est l'un des verres à porosité contrôlée le plus utilisé dans l'étude du confinement des fluides, possède une porosité de 28 % et des pores d'un diamètre compris entre 4 et 6 *nm*. Levitz *et al.* [24] [25] ont caractérisé des échantillons de verres Vycor par microscopie électronique, adsorption de gaz, diffraction de rayons X et transfert direct d'énergie. Les images de microscopie électronique en transmission ont été traitées numériquement afin d'extraire les fonctions de corrélation à deux points (mur/mur et pore/pore). La méthode consiste à générer des ensembles de cordes dans différentes directions choisies aléatoirement. Cette étude a aussi permis de montrer que la rugosité de surface est inférieure à 2 *nm*. Pellenq et Levitz [26] ont généré numériquement une structure poreuse tridimensionnelle, définie à l'échelle atomique, qui présente les propriétés morphologiques et topologiques du verre Vycor (figure 1.27). La procédure numérique de reconstruction reproduit les quantités expérimentales telles que la tortuosité et la distribution de cordes des pores et des parois.

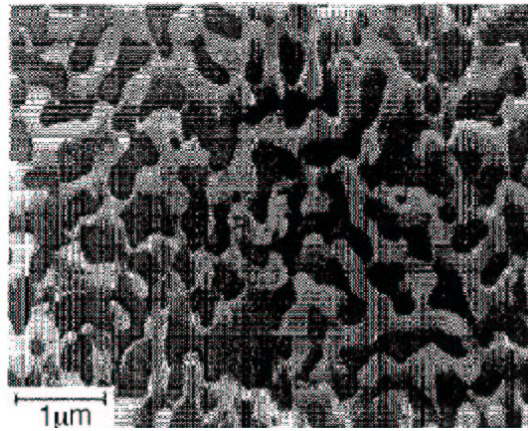


FIG. 1.26 – Cliché de microscopie en balayage d'un verre poreux présentant des pores d'un diamètre moyen autour de 300 nm . D'après Haller [23].

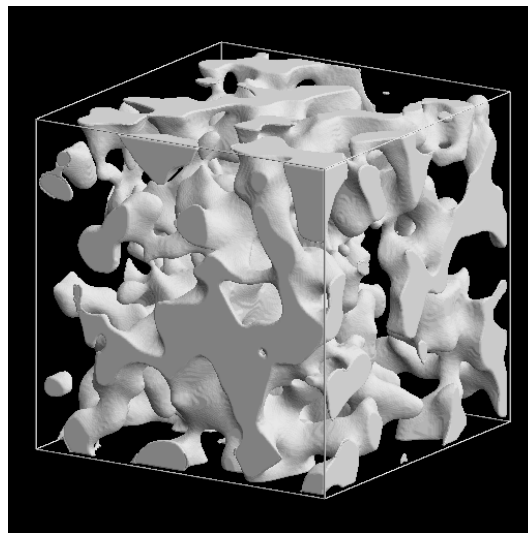


FIG. 1.27 – Reconstruction numérique 3D d'un verre poreux de type vycor. Le réseau poreux est en gris alors que la matière (silice) n'apparaît pas. D'après Pellenq *et al.* [26].

1.6.2 Oxydes céramiques MCM 41 et SBA 15

En 1992, Kresge *et al.* [27] obtiennent une nouvelle famille de matériaux mésoporeux. Il s'agit d'oxydes céramiques poreuses nommées MCM 41 (Mobil Catalyst Material 41). Ces matériaux silicatés présentent des pores cylindriques et de taille identique. Le cliché de microscopie électronique (figure 1.28) obtenue par Kruk *et al.* [28] montre que les pores sont parallèles entre eux et ordonnés sur un réseau hexagonal. Les pores des matériaux MCM 41 sont supposés non connectés.

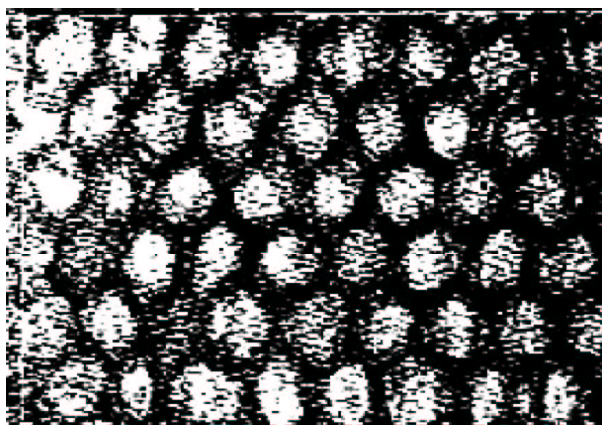


FIG. 1.28 – Cliché de microscopie électronique en transmission d'un échantillon MCM 41. D'après [28].

L'origine des structures mésoporeuses et périodiques des MCM 41 provient de l'utilisation, dans leur procédé de synthèse, de molécules tensioactives comme agents structurants de la matière. Une molécule est dite tensioactive lorsqu'elle est composée d'une partie apolaire à caractère hydrophobe (une longue chaîne d'hydrocarbure saturé par exemple) et l'autre polaire à caractère hydrophile. A partir d'une certaine concentration de molécules tensioactives en solution aqueuse, dite concentration critique micellaire, les molécules s'organisent de façon à minimiser les interactions défavorables entre les queues hydrophobes et l'eau [29]. Les formations obtenues sont des micelles sphériques dont les têtes polaires couvrent la surface et les queues hydrophobes le cœur. Lorsqu'on augmente la concentration de tensioactifs, les micelles s'allongent (cylindres) et évoluent vers une association en phase hexagonale [30].

En présence d'espèces silicatés ces structures organisées sont préservées et l'on obtient alors un matériau composite formé de structures organiques (micelles) pris dans la matière minérale. La dernière étape de synthèse des MCM 41 consiste alors à calciner le matériau pour éliminer la partie organique et ainsi récupérer un matériau dont les pores sont à l'image des micelles initiales.

La structure des matériaux MCM 41 peut être confirmée par la mise en évidence de pics de Bragg dans les diffractogrammes de rayons X [31]. Le pic, associé à la diffraction par les plans [100] permet d'estimer la maille du réseau hexagonal et donc la distance entre centres de pore. La dimension des pores est estimée à partir de la distance entre centre de pores et du volume poreux, en cm^3/g , mesuré par adsorption isotherme de gaz [28]. L'épaisseur des parois est généralement déterminée au nanomètre près à partir des clichés de microscopie électronique en transmission (figure 1.28).

En principe, le procédé de synthèse des oxydes céramiques MCM 41 permet d'obtenir une taille de pore, donnée par la longueur de la chaîne hydrocarbure de la molécule tensioactive [30], de 1 à 10 nm mais l'effondrement de la structure lorsque le matériau présente des grands pores limite l'obtention de tailles de pores supérieures à 5 ou 6 nm .

Ce problème d'effondrement de la structure est dû à une faible stabilité thermique des fines parois de silice en présence d'eau et restreint ainsi les applications catalytiques pour lesquelles ce matériau avait été initialement développé.

La nouvelle génération d'oxydes céramiques SBA (*Santa Barbara Adsorbents* [32] présente l'intérêt de posséder des parois plus épaisses (3-6 nm) et que la taille des pores peut s'étendre sur une plus large gamme (3-30 nm) que les MCM 41. La synthèse des matériaux SBA, semblable à celle des MCM 41, consiste à remplacer les molécules tensioactives, utilisées pour obtenir les échantillons MCM 41, par des copolymères triblock $A - B - A$. A température ambiante, la partie A est hydrophile alors que la partie B est hydrophobe et conduit donc, en présence de la source de silice, à la formation de micelles cylindriques dont le cœur est constitué par la partie B des chaînes polymères [33]. A l'instar des oxydes céramiques MCM 41, les échantillons SBA présente un ensemble de pores cylindriques de taille identique qui forment une structure de symétrie hexagonale.

Ryoo *et al.* ont développé une méthode de dépôt de carbone dans un matériau mésoporeux afin d'obtenir après dissolution de la matrice initiale un "moulage" du système [34]. Les squelettes de carbone obtenus à partir de dépôts effectués dans des matrices MCM 41 indiquent que les pores de ce matériau sont bien séparés par des parois. En revanche, les mêmes squelettes de carbone obtenus à partir d'échantillons SBA montrent que les pores de ce matériau sont interconnectés par des canaux dont la taille est plus petite que celle des pores [35], [36]. Ces interconnexions proviennent de l'occlusion partielle des portions de chaîne polymère A dans les murs de silice. Ces chaînes étant hydrophiles, elles se retrouvent prises dans la silice au cours de la préparation des échantillons. Ainsi après calcination, les parois se trouvent donc percées à l'endroit où se trouvaient les chaînes.

Bibliographie

- [1] A. Uhler, *Bell System Tech. J.*, **35**, 353 (1956).
- [2] D. R. Turner, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 402 (1958).
- [3] R. Memming et G. Schwandt, *Surf. Sci.*, **4**, 109 (1966).
- [4] A. Halimaoui, “*Properties of Porous Silicon*”, L. T. Canham (Ed.), IEE INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, Londres, p. 12 (1997).
- [5] J. N. Chazalviel, “*The Silicon/Electrolyte interface*”, Cours des Houches (1994).
- [6] O. Bisi, S. Ossicini et L. Pavesi, *Surface Science Reports*, **38**, 1 (2000).
- [7] R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand et J. L. Ginoux, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1994 (1987).
- [8] A. Grosman, C. Ortega, Y. S. Wang et M. Gandais, “*Structural and Optical Properties of Porous Silicon Nanostructures*”, G. Amato, C. Delerue et H. J. Von Bardeleben (Eds.), Gordon and Breach, New York, ch. 11, p. 317 (1997).
- [9] P. C. Searson, J. M. Macaulay et F. M. Ross, *J. Appl. Phys.*, **72**, 253 (1992).
- [10] G. Amsel, E. d’Artemare, G. Battistig, V. Morazzani et C. Ortega, *Nucl. Instr. and Meth. B*, **122**, 99 (1997).
- [11] N. Errien, G. Froyer, G. Louarn de l’Institut des Matériaux de Nantes (UMR 6502) et J. Charrier, M. Guendouz, P. Joubert du Laboratoire d’Optronique (UMR 6082), résultat non publié, communication privée (2002).
- [12] B. Coasne, A. Grosman, N. Dupont-Pavlovsky, C. Ortega et M. Simon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1196 (2001).
- [13] B. Coasne, A. Grosman, C. Ortega et M. Simon, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 256102 (2002).
- [14] C. Ortega, A. Grosman, V. Morazzani, “*Porous Silicon Science and Technology*”, Ecole des Houches (Hiver), J. C. Vial, J. Derrien (Eds.), p. 157 (1994).
- [15] L. C. Feldman et J. W. Mayer, “*Fundamentals of Surface and Thin Films Analysis*”, Elsevier Science Publishing & co. (Ed.), Amsterdam (1986).
- [16] “*Ion Beam Handbook for Material Analysis*”, J. W. Mayer et E. Rimini (Eds.), p. 143 (1977).
- [17] V. Lehmann, F. Hoffmann, F. Möller et U. Grüning, *Thin Solid Films*, **255**, 20 (1995).
- [18] A. Grosman et C. Ortega, “*Structural and Optical Properties of Porous Silicon Nanostructures*”, G. Amato, C. Delerue et H. J. Von Bardeleben (Eds.), Gordon and Breach, New York, ch. 13, p. 375 (1997).

- [19] A. Grosman, Thèse, Université Paris VII (1995).
- [20] V. Morazzani, Thèse, Université Paris VII (1996).
- [21] W. Haller, *Nature*, **206**, 693 (1965).
- [22] L. D. Gelb et K. E. Gubbins, *Langmuir*, **14**, 2097 (1998).
- [23] W. Haller, “*Solid Phase Biochemistry*”, W. H. Scouten (Ed.), Wiley, New York, ch. 11, p. 535 (1983).
- [24] P. Levitz, G. Ehret, S. K. Sinha et J. M. Drake, *J. Chem. Phys.*, **95**, 6151 (1991).
- [25] P. Levitz, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **76-77**, 71 (1998).
- [26] R. J-M. Pellenq, B. Rousseau et P. Levitz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3** (7), 1207 (2001).
- [27] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli et J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- [28] M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo et C. H. Ko, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 292 (2000).
- [29] C. Jacquiod, *Bulletin de la S.F.P.*, **120**, 26 (Juillet 1999).
- [30] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins et J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1994).
- [31] G. S. Attard, J. C. Glyde et C. G. Göltner, *Nature*, **378**, 366 (1995).
- [32] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. Fredrickson, B. Chmelka et G. D. Stucky, *Science*, **279**, 548 (1998).
- [33] M. Impérator-Clerc, P. Davidson et A. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11925 (2000).
- [34] R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko et C. H. Shin, *J. Phys. Chem.*, **100**, 17718 (1996).
- [35] R. Ryoo, C. H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk et M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11465 (2000).
- [36] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna et O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10712 (2000).

Chapitre 2

Thermodynamique des phénomènes d'adsorption et de condensation capillaire

A suffisamment basse température, l'isotherme d'adsorption (i.e. la courbe donnant la quantité adsorbée en fonction de la pression de gaz) caractéristique des milieux mésoporeux mettent en évidence le phénomène de physisorption réversible de quelques monocouches de fluide aux basses pressions, puis, à plus haute pression, le phénomène de condensation irréversible du fluide dans les pores du matériau. Les études de ces deux phénomènes sont longtemps restées indépendantes bien que l'ensemble des modèles dédiés à la condensation capillaire souligne l'importance du film adsorbé sur la pression de condensation du fluide (le paramètre pertinent n'est pas le rayon du pore mais le rayon du pore diminué de l'épaisseur du film adsorbé). En effet, , dans le cas de pore de dimension nanométrique, l'épaisseur du film adsorbé (quelques Å à une dizaine d'Å), influe sur la pression de condensation du fluide. Anecdote intéressante, le modèle de la condensation capillaire proposé par Cohan paraît la même année, dans le même volume de la même revue (*J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1938) que l'article de Brunauer, Emmett et Teller exposant un modèle thermodynamique de l'adsorption de gaz. Il faut attendre le travail de Cole et al. [1] en 1974 et Derjaguin *et al.* [2] en 1976 pour trouver une description de la condensation capillaire incluant les interactions adsorbat/substrat à l'origine de la physisorption.

Ce chapitre présente un ensemble de modèles thermodynamiques décrivant les isothermes d'adsorption obtenues pour des substrats mésoporeux (physisorption/condensation). Après avoir introduit la terminologie des phénomènes d'adsorption, la première partie s'attache à présenter la thermodynamique des phénomènes de surface et les modèles permettant de décrire la physisorption de gaz à la surface d'un solide. La deuxième partie traite des modèles dédiés à la condensation capillaire tel que le modèle de Cohan. Nous présentons également un modèle mésoscopique phénoménologique, développé par Celestini, Denoyel et Pellenq, permettant de décrire à la fois la physisorption et la condensation capillaire dans un mésopore cylindrique. Enfin, nous rappelons brièvement le principe des théories microscopiques (fonctionnelle de densité et gaz sur réseau) et présentons l'es-

2.1 Adsorption de gaz sur la surface d'un solide

sentiel des résultats obtenus par ces méthodes pour l'adsorption/condensation dans un mésopore cylindrique ou constitué de deux plans en vis à vis. La troisième partie présente les principaux outils de caractérisation des solides poreux par adsorption de gaz.

2.1 Adsorption de gaz sur la surface d'un solide

Le phénomène d'adsorption se produit lorsque la surface d'un solide est exposée à un gaz ou un liquide [3][4]. Dû aux interactions attractives entre les molécules de gaz et le solide, la concentration de molécules est plus importante à l'interface gaz/solide que dans la phase volumique gazeuse. Le terme “*adsorption*” est introduit en 1881 par Kayser [5] pour distinguer ce phénomène du processus d'*absorption* au cours duquel les molécules pénètrent dans la masse du solide.

2.1.1 Définitions

La terminologie des phénomènes d'adsorption a été définie par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [6]. L'*adsorbat* est le terme réservé à l'ensemble des molécules qui constituent la région interfaciale entre le solide (*adsorbant*) et les molécules non adsorbées du fluide (*gaz* ou *liquide*). Parmi les phénomènes d'adsorption, il convient de distinguer l'adsorption physique (*physisorption*) où l'attraction entre le solide et la molécule adsorbée est due à des forces intermoléculaires et l'adsorption chimique (*chimisorption*) où il y a formation d'une liaison chimique. Les différences essentielles entre physisorption et chimisorption sont les suivantes [7] :

- L'énergie mise en jeu dans le phénomène de physisorption est plutôt faible ($\sim 0,1$ eV) et du même ordre de grandeur que la chaleur latente de liquéfaction des constituants du fluide. La chimisorption, où l'adsorbat est lié chimiquement à l'adsorbant, met en jeu des énergies dix fois plus grandes (\sim eV).
- La physisorption est un phénomène réversible alors que la chimisorption est un processus irréversible.
- Plusieurs monocouches de molécules peuvent être adsorbées au cours de la physisorption alors que la chimisorption est forcément limitée par le nombre de sites réactionnels.
- La physisorption est un phénomène où il n'existe pas de barrière de potentiel lorsque l'atome d'adsorbat s'approche du substrat alors que le processus de chimisorption possède une énergie d'activation.

Le travail présenté dans cette thèse ne porte que sur la physisorption de gaz. Les forces qui sont à l'origine des énergies d'interaction de la physisorption sont souvent désignées sous le nom de forces de Van der Waals. Cette dénomination provient de ce que l'équation

d'état de gaz réels proposée par ce dernier comporte un terme en $-a/V^2$ dû aux forces attractives entre molécules et entre les molécules et la surface [8]. Les forces de Van der Waals comportent en réalité de multiples termes correspondant à divers types d'interactions d'origine différentes (dispersion, induction ...) qui seront présentées en détail au cours du troisième chapitre de ce manuscrit.

2.1.2 Thermodynamique de l'adsorption sur une surface plane

Soit un système constitué d'un solide à la surface duquel est adsorbé un film en équilibre avec un réservoir de gaz. Pour ce système partagé en deux *phases homogènes* (solide et gaz), on appelle *phase interfaciale* (adsorbat) la zone de contact séparant les deux volumes. Cette interface est caractérisée à l'échelle microscopique par une transition graduelle des grandeurs physiques, telle que la densité de particules. Cette propriété qui peut être vue comme une inhomogénéité liée à la dimension finie du système rend inapplicables les principes thermodynamiques développés pour des systèmes homogènes. Gibbs est le premier à proposer une modélisation des systèmes interfaciaux qui permettra le développement de la thermodynamique des phénomènes de surface et en particulier l'adsorption de gaz sur un solide.

Le principe de Gibbs [9] consiste à remplacer l'interface réelle d'un système composé de deux phases tridimensionnelles par une interface fictive située au sein de la région interfaciale. La figure 2.1 illustre le modèle de Gibbs pour un système composé de deux phases 1 et 2 séparées par une phase interfaciale.

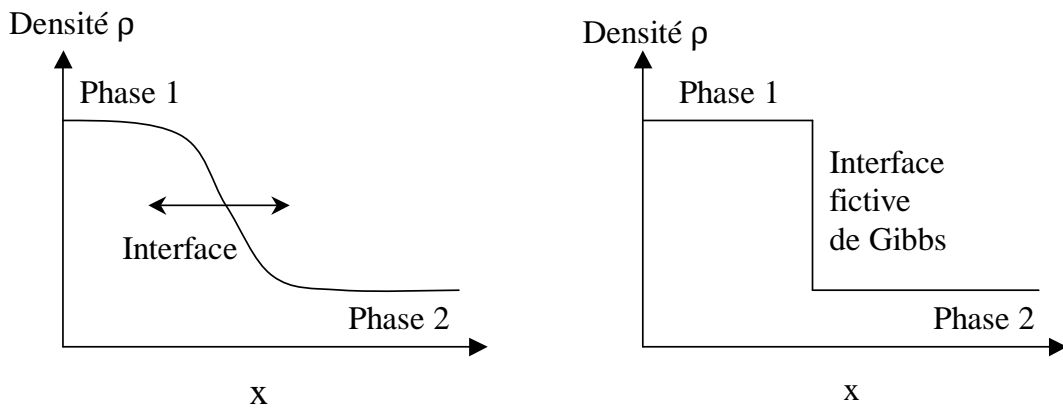


FIG. 2.1 – Représentation schématisée du principe de Gibbs : la zone de contact entre les phases 1 et 2, d'une épaisseur microscopique, est modélisée par une interface géométrique fictive.

2.1 Adsorption de gaz sur la surface d'un solide

A étant l'aire de l'interface fictive, le travail dW nécessaire pour faire varier cette grandeur d'une quantité dA est :

$$dW = \gamma dA \quad (2.1)$$

La tension de surface γ ainsi introduite est une énergie par unité de surface couplée à la variable A qui définit l'état du système. Cette grandeur intensive est l'équivalent bidimensionnel d'une pression tridimensionnelle.

La modélisation introduite par Gibbs se justifie d'un point de vue géométrique par le rapport infiniment petit de l'épaisseur de l'interface (microscopique) sur son étendue (macroscopique). L'interface peut alors être considérée comme un espace bidimensionnel infini auquel on attribue, à l'instar des phases tridimensionnelles, une énergie, une entropie, une enthalpie... Ces fonctions classiques de thermodynamique doivent néanmoins être adaptées de façon à faire intervenir le caractère bidimensionnel qui leur est propre [8]. En utilisant le modèle de Gibbs que nous venons d'introduire, il est possible de décrire l'adsorption de gaz sur la surface d'un solide. Soit S un système constitué d'un solide en contact avec un gaz (phases homogènes) séparés par un film adsorbé (phase interfaciale). L'ensemble du système est isolé de l'environnement extérieur par des parois rigides, imperméables et adiabatiques. Les variables extensives définissant l'état du système, à un instant donné, sont l'énergie interne U_α , le nombre de particules N_α des différentes phases en présence ainsi que leur volume V_α (phases gazeuse, solide) et la surface A de l'interface (phase adsorbée) :

$$U_s, V_s, N_s; U_g, V_g, N_g; U_a, A, N_a \quad \left\{ \begin{array}{l} a : \text{adsorbat} \\ g : \text{gaz} \\ s : \text{solide} \end{array} \right. \quad (2.2)$$

Dans sa formulation moderne, due à H. B. Callen [10], la thermodynamique d'équilibre se déduit d'un postulat sur l'existence et la propriété de maximum de l'entropie. Ce postulat est équivalent aux premier et second principes de la thermodynamique.

L'entropie S d'un système est une fonction positive, continue et différentiable des variables extensives X_i qui définissent l'état du système [11],

$$S = S(X_i) \quad dS = \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{X_j (j \neq i)} dX_i \quad (2.3)$$

et possédant la propriété d'extensivité [12] :

$$S(\eta U_i, \eta V_j, \eta N_i, \eta A) = \eta S(U_i, V_j, N_i, A) \quad \eta \in \mathbb{R}, \quad i = \{s, g, a\}, \quad j = \{s, g\} \quad (2.4)$$

Les dérivées partielles qui apparaissent dans l'expression (2.3) de la différentielle de l'entropie sont les paramètres intensifs conjugués des différentes variables extensives :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V,A} = \frac{1}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V,A} = -\frac{\mu}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N,A} = \frac{P}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{U,V,N} = -\frac{\gamma}{T} \quad (2.5)$$

A partir des dérivées partielles de l'entropie (2.5), il est possible d'exprimer la pression P , le potentiel chimique μ et la tension de surface comme des dérivées partielles de l'énergie interne du système :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{N,S,A} = P \quad \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V,A} = \mu \quad \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,N,V} = -\gamma \quad (2.6)$$

La propriété d'extensivité de l'entropie permet d'écrire l'entropie totale du système comme la somme des entropies de chacune des phases. Dans le formalisme de Gibbs, la différentielle de l'entropie du système constitué du gaz, du solide et de l'adsorbat (2D) est :

$$dS = \frac{1}{T_s}dU_s + \frac{1}{T_g}dU_g + \frac{1}{T_a}dU_a + \frac{P_s}{T_s}dV_s + \frac{P_g}{T_g}dV_g - \frac{\gamma}{T_a}dA - \frac{\mu_s}{T_s}dN_s - \frac{\mu_g}{T_g}dN_g - \frac{\mu_a}{T_a}dN_a \quad (2.7)$$

Le solide est supposé incompressible ($dV_s = 0$) et constitué d'un nombre fixe de molécules ($dN_s = 0$). Notons que l'hypothèse de solide incompressible n'est pas nécessaire mais permet de simplifier les calculs. Dans le cas de l'adsorption sur un substrat plan, la surface d'adsorption ne varie pas ($dA = 0$). Enfin, la conservation du volume total V_0 impose que $dV_g = -dV_s = 0$. En vertu de ces différentes propriétés, l'expression (2.7) de la variation d'entropie au cours de l'adsorption de gaz devient alors :

$$dS = \frac{1}{T_s}dU_s + \frac{1}{T_g}dU_g + \frac{1}{T_a}dU_a - \frac{\mu_g}{T_g}dN_g - \frac{\mu_a}{T_a}dN_a \quad (2.8)$$

En utilisant les conditions de conservation de l'énergie interne du système et du nombre de particules :

$$dU_s = -dU_g - dU_a \quad dN_a = -dN_g, \quad (2.9)$$

2.1 Adsorption de gaz sur la surface d'un solide

on peut réécrire la différentielle de l'entropie sous la forme :

$$dS = dU_g \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_s} \right) + dU_a \left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_s} \right) - dN_g \left(\frac{\mu_a}{T_a} - \frac{\mu_g}{T_g} \right) \quad (2.10)$$

La condition de maximisation de l'entropie du système fait apparaître que les conditions d'équilibre thermodynamique du système correspondent à l'égalité des températures et des potentiels chimiques des phases en présence :

$$T_s = T_g = T_a \quad \mu_a = \mu_g \quad (2.11)$$

Les expressions (2.11) sont les conditions d'équilibre thermodynamique de coexistence de la phase volumique (gaz) et de la phase surfacique (adsorbat). En général, l'ensemble statistique adopté pour décrire l'adsorption de gaz est l'ensemble grand canonique où l'échange de particules est autorisé. Nous considérons maintenant un système composé du solide et de la phase adsorbée bidimensionnelle en équilibre avec le gaz qui constitue un réservoir infini de particules et qui impose sa température T et son potentiel chimique μ . L'équilibre thermodynamique de ce système, dont la température T , le potentiel chimique μ et le volume V sont fixés, correspond au minimum de la fonction grand potentiel Ω dont l'expression est [13] :

$$\Omega = F - \mu N_a \quad (2.12)$$

où N_a est le nombre d'atomes adsorbés et F l'énergie libre du système.

La condition de minimisation du grand potentiel Ω s'écrit :

$$d\Omega = -SdT + \gamma dA - N_a d\mu = 0 \quad (2.13)$$

La condition (2.13) montre que la quantité adsorbée s'obtient directement en dérivant l'expression du grand potentiel Ω à l'équilibre :

$$N_a = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,A} \quad (2.14)$$

L'adsorption d'une quantité infinitésimale d'atomes dN_a à la température T sur la surface A d'un substrat que l'on considère inerte ($dU_s = 0$) est accompagnée d'une variation dU de l'énergie interne du système :

$$dU = \left(\frac{\partial U_a}{\partial N_a} \right)_{T,A} dN_a \quad (2.15)$$

L'enthalpie différentielle de la phase adsorbée est définie de manière analogue à celle du réservoir de gaz :

$$dH_g = \left(\frac{\partial U_g}{\partial N_g} \right)_{T,A} dN_g + d(P_g V_g) \quad dH_a = \left(\frac{\partial U_a}{\partial N_a} \right)_{T,A} dN_a \quad (V_a = 0) \quad (2.16)$$

L'enthalpie différentielle du gaz, considéré parfait, est :

$$dH_g = \left(\frac{\partial U_g}{\partial N_g} \right)_{T,A} dN_g + k_B T dN_g \quad (2.17)$$

Nous avons montré précédemment (2.11) que la condition d'équilibre thermodynamique pour les deux phases impose :

$$\mu_a = \mu_g \quad (2.18)$$

En considérant que le système évolue par une succession d'états d'équilibre, cette relation doit être vérifiée pour toute transformation infinitésimale :

$$d\mu_a = d\mu_g \quad (2.19)$$

Le potentiel chimique du gaz est relié à sa pression par l'expression :

$$d\mu_g = -s_g dT + V_g dP_g \quad (2.20)$$

où s_g est l'entropie différentielle de la phase gazeuse.

s_a étant l'entropie différentielle de l'adsorbat, cette expression pour la phase adsorbée devient :

$$d\mu_a = -s_a dT + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial N_a} \right)_{T,P_g} dN_a \quad (2.21)$$

A quantité adsorbée N_a constante et à l'équilibre thermodynamique, on a la relation :

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{N_a} = \frac{s_g - s_a}{V_g} \quad (2.22)$$

2.1 Adsorption de gaz sur la surface d'un solide

Pour un gaz supposé parfait, cette dernière expression devient :

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{N_a} = \frac{s_g - s_a}{k_B T} \quad (2.23)$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

Pour un système à l'équilibre avec un thermostat, la différence d'entropie différentielle est proportionnelle à l'enthalpie différentielle (relation de Clausius-Clapeyron) [14] :

$$s_g - s_a = \frac{-dH}{T} \quad \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{N_a} = -\frac{dH}{k_B T^2} \quad (2.24)$$

La chaleur isostérique d'adsorption q_{st} est définie (positive) comme la chaleur libérée par le système au cours de l'adsorption de dN_a atomes et correspond donc à l'opposé de l'enthalpie différentielle :

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{N_a} = \frac{q_{st}}{k_B T^2} \quad (2.25)$$

L'équation (2.25) permet d'estimer les énergies d'adsorption à différents taux de couverture du substrat à partir d'un réseau d'isothermes d'adsorption. Cette méthode, dite isostérique, repose sur les hypothèses que la chaleur isostérique d'adsorption est indépendante de la température sur la gamme considérée, que le gaz peut être traité comme parfait et que le substrat est inerte. Enfin, on fait aussi l'hypothèse qu'il n'y a pas de dissociation de la molécule d'adsorbat.

2.1.3 Théorie Frenkel - Halsey - Hill

Afin de décrire l'adsorption d'un film sur la surface d'un substrat, il est nécessaire de prendre en compte les interactions entre l'adsorbat et ce substrat. C'est le sens de la proposition faite par Halsey [15] dans son article de 1948. Si Halsey introduit de manière phénoménologique cette interaction, ce sont Hill [16] puis Frenkel [17] qui proposeront la théorie, dite Frenkel-Halsey-Hill, permettant de décrire l'adsorption d'un film.

Soit un système constitué d'un substrat sur lequel N_a atomes sont adsorbés en équilibre avec un réservoir de gaz qui impose son potentiel chimique μ et sa température T . L'énergie interne de ce système est la somme des énergies internes de la phase adsorbée U_a et du substrat U_s (extensivité). Considérant le substrat inerte, les variations de son

énergie interne sont nulles $dU_s = 0$. La variation d'énergie interne au cours d'une transformation quelconque s'écrit [18] :

$$dU_a = TdS_a - P_a dV_a + \gamma dA + \mu_a dN_a \quad (2.26)$$

où S_a , V_a , μ_a sont respectivement l'entropie, le volume et le potentiel chimique de la phase adsorbée. A est l'aire de l'interface gaz/adsorbat et γ la tension de surface associée.

L'idée introduite par Frenkel, Halsey et Hill est d'écrire que le potentiel chimique μ_a de la phase adsorbée est le potentiel chimique μ_l du liquide tridimensionnel corrigé des interactions entre l'adsorbat et le substrat :

$$\mu_a = \mu_l + u(r) \quad (2.27)$$

où $u(r)$ est l'interaction entre un atome adsorbé, situé à une distance r du substrat, et tous les atomes du substrat. L'hypothèse (2.27) consiste à supposer qu'un atome d'adsorbat n'interagit avec les autres espèces (adsorbat et substrat) que par le biais de potentiels de paire. Ainsi, l'interaction totale peut être décomposée en une somme des différentes contributions adsorbat/substrat et adsorbat/adsorbat. En d'autres termes, cette approximation suppose que l'interaction adsorbat/substrat n'introduit pas un couplage entre atomes d'adsorbat *via* des termes d'interaction à trois corps.

La coexistence du film adsorbé et de la phase gazeuse impose l'égalité des potentiels chimiques :

$$\mu_a = \mu_g \quad (2.28)$$

Cette dernière égalité doit être vérifiée tout le long de l'isotherme d'adsorption et l'on peut écrire :

$$\mu_a - \mu_0 = \mu_g - \mu_0 \quad (2.29)$$

où μ_0 est le potentiel chimique du gaz et du liquide à la pression de vapeur saturante P_0 . Notons que μ_0 et P_0 dépendent bien entendu de la température.

La différence de potentiel chimique pour le gaz vaut :

$$\mu_g - \mu_0 = k_B T \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.30)$$

2.1 Adsorption de gaz sur la surface d'un solide

On admet que le potentiel chimique μ_l de la phase liquide à la pression P est identique au potentiel chimique μ_0 à la pression de vapeur saturante P_0 . Cette approximation consiste à supposer que la phase adsorbée est semblable à la phase liquide dense (distance moyenne entre atomes, ...) et que celle-ci est incompressible. En vertu de cette dernière hypothèse, l'expression (2.29) combinée à l'expression (2.27) donne :

$$k_B T \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = U(r) \quad (2.31)$$

Considérons que l'interaction attractive entre un atome adsorbé et un atome du substrat, séparés par une distance r , puisse être décrite par une forme de potentiel suivante :

$$v(r) = -\frac{C_6}{r^6} \quad (2.32)$$

où C_6 est le premier terme du développement multipolaire des interactions dispersives entre les deux atomes (chapitre 3, paragraphe 3). Le coefficient C_6 peut s'exprimer en fonction des paramètres d'un potentiel de Lennard Jones sous la forme $C_6 = 4\varepsilon\sigma^6$ où ε est la profondeur du puits de potentiel et σ la distance minimale d'approche des deux atomes.

En intégrant l'interaction d'un atome adsorbé avec l'ensemble des atomes d'un substrat plan (non poreux), on montre que l'interaction résultante $U(r)$ est :

$$U(r) = -\frac{\alpha}{r^3} \quad (2.33)$$

En assimilant la distance r entre l'interface adsorbat/gaz et le substrat à l'épaisseur $t(P/P_0)$ du film adsorbé, l'équation (2.31) reliant la pression relative de gaz et l'épaisseur du film adsorbé t devient :

$$k_B T \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = -\frac{\alpha}{t^3} \quad (2.34)$$

Le choix d'identifier la variable r et l'épaisseur du film adsorbé t suppose que le potentiel $U(r)$ varie continûment avec t . En particulier, cette hypothèse interdit d'envisager le cas d'isothermes d'adsorption à "marches" telles que celles obtenues pour des substrats présentant une surface homogène (graphite exfolié).

Le paramètre α , qui dépend du coefficient C_6 et de la densité atomique du substrat, est en pratique empirique. En considérant le caractère non planaire des parois définissant les milieux mésoporeux, Halsey [15] aboutit à l'expression plus générale :

$$k_B T \ln \frac{P}{P_0} = -\frac{\alpha}{t^n} \quad (2.35)$$

La valeur de l'exposant n est attendue comprise entre 2 et 3 et constitue une indication de l'importance des interactions liant l'adsorbat et le substrat. Si l'équation proposée est censée être prédictive, la pratique veut qu'elle soit en général utilisée comme une forme analytique représentant les valeurs $t(P)$ après que les paramètres aient été ajustés pour reproduire les données expérimentales. L'épaisseur du film adsorbé s'écrit donc :

$$t(P/P_0) = \left\{ \frac{-\alpha}{\ln P/P_0} \right\}^{1/n} \quad t(P/P_0) = \sigma \left\{ \frac{-\alpha'}{\ln P/P_0} \right\}^{1/n} \quad (2.36)$$

De nombreux auteurs ont rapporté les ajustements de la loi (2.36) pour reproduire les isothermes d'adsorption dans le cas de substrats non poreux (silice [19], rutile, alumine [20] [21]). La valeur obtenue de l'exposant n est inférieure à la valeur théorique 3 et est systématiquement comprise entre 2 et 3.

2.1.4 Modèle Brunauer Emmett Teller

En 1938, Brunauer, Emmett et Teller proposent un modèle permettant de décrire l'adsorption sur une surface [22]. Il s'agit d'un modèle de gaz sur réseau (approche statistique) dont les hypothèses permettent un traitement analytique exact. Si la validité de ces hypothèses est très discutée, le modèle "BET" connaît encore un succès important due à la possibilité qu'il offre d'estimer la surface d'adsorption d'un matériau à partir d'une courbe isotherme d'adsorption.

Soit un volume V contenant un gaz supposé parfait en contact avec un substrat solide dont la surface homogène présente N_0 sites d'adsorption identiques susceptibles d'adsorber chacun une colonne d'atomes. Soit $-\varepsilon_1$ l'énergie qui lie une molécule adsorbée sur la surface du substrat et $-\varepsilon_2$ l'énergie d'une molécule adsorbée sur un site déjà occupé. Ces énergies sont de l'ordre de quelques kJ/mol : dans le cas de l'adsorption d'azote (77 K) sur un substrat de silice, l'énergie d'interaction entre l'adsorbat et le substrat est de 14 kJ/mol et l'énergie de liquéfaction de l'azote de 5,5 kJ/mol. L'énergie ε_2 étant considérée indépendante de la hauteur de la colonne, les interactions entre l'adsorbat et le substrat sont donc négligées dès la deuxième monocouche. Cette première hypothèse est assez forte car un simple calcul à l'aide d'un potentiel de la forme décrite par l'équation (2.33) montre que l'interaction entre un substrat plan et un atome adsorbé en deuxième monocouche représente encore 5 à 10 % de celle calculée pour un atome situé dans la première monocouche. La deuxième approximation du modèle consiste à supposer les sites indépendants et à négliger les interactions latérales entre atomes adsorbés. Cette approximation, sans doute la plus forte du modèle BET, consiste à négliger l'effet collectif des atomes d'adsorbat puisque l'adsorption sur un site est indépendante de l'état des

2.1 Adsorption de gaz sur la surface d'un solide

sites voisins. En particulier, cette hypothèse est en contradiction avec les expériences [23] et les simulations moléculaires qui reportent que la densité de la phase adsorbée est identique à celle de la phase liquide 3D et montrent donc qu'il existe des interactions latérales entre atomes adsorbés. Enfin, nous verrons que cette supposition est incompatible avec le choix de la surface occupée par un atome puisque celle-ci est déterminée à partir de la densité du liquide.

La démonstration du modèle BET s'effectue dans l'ensemble grand canonique, le gaz constituant un réservoir de particules et d'énergie qui impose son potentiel chimique μ et sa température T au système formé de la réunion du substrat et de la phase adsorbée [24].

La fonction de partition canonique pour N molécules adsorbées s'écrit (chapitre 3, paragraphe 1) :

$$Z_N = \sum_{E_i} g(E_i) \exp(-\beta E_i) \quad (2.37)$$

où β est le facteur $1/k_B T$. $g(E_i)$ est la dégénérescence du niveau d'énergie E_i .

Les niveaux d'énergie E_i sont fonctions du nombre d'atomes n_1 adsorbés sur le substrat et du nombre d'atomes n_2 adsorbés au delà de la première monocouche :

$$E_i = E(n_1, n_2) = -n_1 \varepsilon_1 - n_2 \varepsilon_2 \quad (2.38)$$

La fonction de partition canonique du système s'écrit donc :

$$Z_N = \sum_{n_1, n_2} g(n_1, n_2) \exp(\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2)) \quad (2.39)$$

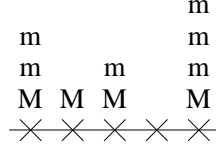
où n_1 et n_2 doivent vérifier les conditions suivantes :

$$\begin{aligned} n_1 + n_2 &= N \\ n_1 = 0 &\Rightarrow n_2 = 0 \\ n_1 &\leq N_0 \end{aligned} \quad (2.40)$$

La dégénérescence d'une énergie E_i est le nombre de configurations donnant la même énergie pour la première couche multipliée par le nombre de configurations (n_1 étant fixé) donnant la même énergie pour les couches supérieures. Etant donné les N_0 sites d'adsorption du substrat, le nombre de façons de répartir n_1 atomes est :

$$C_{N_0}^{n_1} = \frac{N_0!}{n_1!(N_0 - n_1)!} \quad (2.41)$$

Une configuration de la couche adsorbée peut être représentée de la manière suivante :



M : molécule adsorbée sur un site

m : molécule adsorbée sur une autre molécule

On peut transcrire horizontalement cette couche adsorbée : 'MmmMMmMmmm'. Quelque soit la configuration, la séquence correspondante doit commencer par une molécule M. Le nombre de permutations possibles correspond au nombre de façons de choisir les N-1 autres caractères de la séquence, soit $(N-1)! = (n_1+n_2)!$. L'échange de deux molécules 'm' appartenant à deux sites différents donne en fait la même séquence puisque les molécules sont indiscernables. Il existe $n_2!$ échanges possibles de ce type. De manière analogue, l'échange de molécules de type 'M' conduit aussi à la même séquence, soient $(n_1 - 1)!$ permutations possibles. Au total, il existe donc $n_2!(n_1 - 1)!$ permutations inefficaces qui ne correspondent pas à des séquences différentes. Le nombre total de séquences différentes ayant la même énergie pour les molécules adsorbées au delà de la première monocouche est le nombre total de permutations donnant la même énergie sur le nombre total de permutations inefficaces, soit :

$$\frac{(n_1 + n_2 - 1)!}{n_2!(n_1 - 1)!} = C_{n_1+n_2-1}^{n_1-1} \quad (2.42)$$

En vertu des expressions (2.41) et (2.42), la dégénérescence $g(n_1, n_2)$ de l'énergie $E(n_1, n_2)$ est :

$$g(n_1, n_2) = \frac{N_0!}{n_1!(N_0 - n_1)!} \frac{(n_1 + n_2 - 1)!}{n_2!(n_1 - 1)!} \quad (2.43)$$

La fonction de partition canonique (2.39) peut se réécrire sous la forme :

$$Z_N = \sum_{n_1=0}^{N-n_2 \leq N_0} \frac{N_0!}{n_1!(N_0 - n_1)!} \sum_{n_2=0}^{N-n_1} \frac{(n_1 + n_2 - 1)!}{n_2!(n_1 - 1)!} \exp(\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2)) \quad (2.44)$$

La fonction de partition grand canonique du système est par définition :

2.1 Adsorption de gaz sur la surface d'un solide

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N \exp(\beta N \mu) \quad (2.45)$$

En utilisant les résultats précédents, la fonction de partition grand canonique s'exprime sous la forme :

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{N-n_2 \leq N_0} \frac{N_0!}{n_1!(N_0 - n_1)!} \sum_{n_2=0}^{N-n_1} \frac{(n_1 + n_2 - 1)!}{n_2!(n_1 - 1)!} \exp(\beta(n_1(\varepsilon_1 + \mu) + n_2(\varepsilon_2 + \mu))) \quad (2.46)$$

Le cas $N=0$ dans la première des trois sommes implique que n_1 et n_2 sont nuls. Par conséquent le premier terme de cette triple somme est égal à 1 et l'expression (2.46) se réécrit :

$$\Xi(\mu, V, T) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \sum_{n_1=1}^{N-n_2 \leq N_0} \frac{N_0!}{n_1!(N_0 - n_1)!} \sum_{n_2=0}^{N-n_1} \frac{(n_1 + n_2 - 1)!}{n_2!(n_1 - 1)!} \exp(\beta(n_1(\varepsilon_1 + \mu) + n_2(\varepsilon_2 + \mu))) \quad (2.47)$$

Etant donné que n_1 vaut au maximum N_0 , $n_2 = N - n_1$ varie de 0 à l'infini. La grande fonction de partition peut se réécrire sous la forme plus simple :

$$\Xi(\mu, V, T) = 1 + \sum_{n_1=1}^{N_0} \frac{N_0!}{n_1!(N_0 - n_1)!} \exp(\beta n_1(\varepsilon_1 + \mu)) \sum_{n_2=0}^{\infty} \frac{(n_1 + n_2 - 1)!}{n_2!} \exp(\beta n_2(\varepsilon_2 + \mu)) \quad (2.48)$$

En utilisant la propriété de convergence de la série :

$$\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(p+k)!}{p!} x^k = \frac{q!}{(1-x^2)^{q+1}} (x < 1) \quad ; \quad (2.49)$$

avec $p = n_2$, $q = n_1 - 1$ et $x = \exp(\beta(\mu + \varepsilon_2))$, la grande fonction de partition s'écrit sous la forme :

$$\Xi(\mu, V, T) = 1 + \sum_{n_1=1}^{N_0} \frac{N_0!}{n_1!(N_0 - n_1)!} \left[\frac{\exp(\beta(\mu + \varepsilon_1))}{1 - \exp(\beta(\mu + \varepsilon_2))} \right]^{n_1} \quad (2.50)$$

En posant :

$$X = \frac{\exp(\beta((\mu - \varepsilon_1)))}{1 - \exp(\beta((\mu - \varepsilon_2)))} \quad (2.51)$$

La fonction de partition s'écrit :

$$\Xi(\mu, V, T) = 1 + \sum_{n_1=1}^{N_0} \frac{N_0!}{n_1!(N_0 - n_1)!} X^{n_1} \quad (2.52)$$

En vertu de la convergence de la série (2.49), on aboutit à l'expression simple de la grande fonction de partition :

$$\Xi(\mu, V, T) = \left[1 + \frac{\exp(\beta(\mu + \varepsilon_1))}{1 - \exp(\beta(\mu + \varepsilon_2))} \right]^{N_0} \quad (2.53)$$

Le nombre moyen $\langle N \rangle$ de molécules adsorbées sur l'ensemble des N_0 sites du substrat est définie par :

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi(\mu, V, T)}{\partial \mu} \quad (2.54)$$

En dérivant l'expression 2.53 on obtient l'expression suivante du nombre moyen d'atome adsorbé :

$$\langle N \rangle = \frac{N_0 \exp \beta(\varepsilon_1 + \mu)}{\{1 - \exp \beta(\varepsilon_2 + \mu) + \exp \beta(\varepsilon_1 + \mu)\} \{1 - \exp \beta(\varepsilon_2 + \mu)\}} \quad (2.55)$$

Le potentiel chimique du gaz (supposé parfait) correspondant à la pression du gaz est P est :

$$\mu = \mu_0 + k_B T \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.56)$$

où μ_0 est le potentiel chimique du gaz à la pression de vapeur saturante P_0 .

En introduisant cette expression du potentiel chimique dans l'équation (2.55), la quantité adsorbée $\langle N \rangle$ s'écrit :

2.1 Adsorption de gaz sur la surface d'un solide

$$\langle N \rangle = \frac{N_0 C \frac{P}{P_0}}{(1 - P/P_0)(1 + C - P/P_0)} \quad (2.57)$$

où le facteur C vaut $\exp \beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$.

L'allure des isothermes d'adsorption décrite par le modèle BET dépend du facteur C considéré. Si l'on envisage un facteur C tel que $\varepsilon_2 \rightarrow \infty$, l'équation (2.57) est identique à l'équation proposée par Langmuir [25] en 1918 pour décrire la chimisorption. Le cas où $\varepsilon_2 = \varepsilon_1$ décrit l'équilibre entre les phases solide/liquide/gaz d'un même composant chimique. Cette coexistence de trois phases d'un même corps pur implique que la température soit la température du point triple. Enfin, les isothermes d'adsorption correspondant à la condition $|\varepsilon_2| \leq |\varepsilon_1|$ ont l'allure décrite sur la figure 2.2. La forme du coude observé aux basses pressions est dépendant de la valeur du paramètre C et devient plus marqué lorsque celui-ci augmente. Pour des valeurs de C inférieures à 2, l'équation BET résulte en une courbe isotherme d'adsorption de type III [6] qui est caractéristique d'un couple adsorbat/substrat interagissant faiblement. Notons que la valeur de la quantité adsorbée à des pressions proches de la pression P_0 est peu dépendante de la valeur du paramètre C . En effet, cette dépendance semble négligeable par rapport à l'influence de ce facteur sur la quantité adsorbée aux très basses pressions et sur l'allure des isothermes d'adsorption prédites. Nous avons précisé précédemment que le succès du modèle BET, malgré des hypothèses très discutables, repose sur le fait qu'il permet d'estimer la surface d'adsorption d'un matériau à partir d'une courbe isotherme d'adsorption. Nous discutons de nouveau la validité des hypothèses de ce modèle à la fin de ce chapitre (paragraphe 2.3.2).

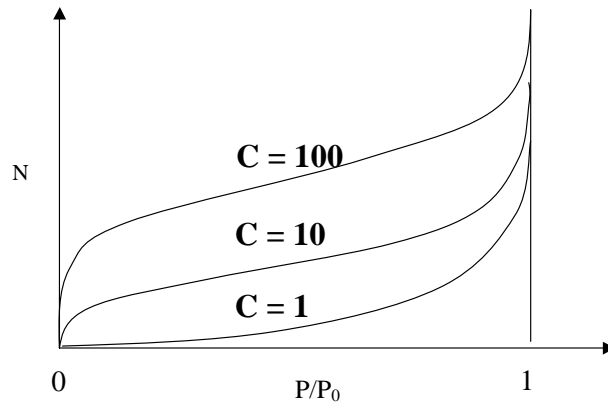


FIG. 2.2 – Allure schématique d'une isotherme d'adsorption calculée à partir du modèle BET pour différentes valeurs du coefficient C (10, 40, 100).

L'adsorption sur un substrat plan a aussi été étudiée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous introduisons à la fin de ce chapitre cette théorie et présentons les résultats obtenus dans le cas de l'adsorption de gaz entre deux substrats plan en vis

à vis (pore fente).

2.2 Condensation capillaire dans un mésopore

Les courbes isothermes d'adsorption de gaz obtenues pour des matériaux mésoporeux présentent généralement de brusques variations de la quantité adsorbée à des pressions inférieures à la pression de vapeur saturante du gaz P_0 . Ces variations sont associées à la condensation, dite capillaire, du fluide dans les mésopores. Les premiers modèles proposés pour expliquer le phénomène de condensation capillaire d'un fluide dans un pore de géométrie cylindrique sont fondés sur l'existence d'une interface courbe (ménisque) entre la phase adsorbée ayant un comportement liquide et la phase gazeuse. En utilisant la loi de Kelvin [26] qui décrit l'équilibre thermodynamique de cette interface, Zsigmondy [27] est le premier en 1911 à expliquer l'abaissement de pression de transition gaz/liquide dans un milieu poreux. Foster [28], puis Cohan en 1938, propose quant à eux que l'irréversibilité soit due à la différence de géométrie de l'interface gaz/liquide au cours de l'adsorption et de la désorption.

2.2.1 Modèle de Cohan

Cohan [29] en 1938 explique l'irréversibilité du phénomène de condensation capillaire, dans le cas de pores cylindriques ouverts aux deux extrémités, en associant à l'adsorption un ménisque cylindrique formé par le film moléculaire couvrant le pore et à la désorption un ménisque hémisphérique (figure 2.3). Ces différentes configurations géométriques correspondent à des équilibres mécaniques de l'interface gaz/liquide différents. Dans le cas de pores ouverts à une seule extrémité, ce même raisonnement prévoit en revanche la réversibilité de la transition de phase gaz/liquide en associant à l'adsorption et à la désorption le même ménisque hémisphérique.

Soit un pore, de rayon R_0 et de longueur L_0 , ouvert aux deux extrémités et en contact avec un gaz. L'ensemble du système, d'un volume total constant V_0 , est maintenu à la température T . Au cours de l'adsorption, la surface du pore est couverte d'un film adsorbé dont l'épaisseur $t(P)$ est une fonction de la pression de gaz régnant au sein du pore (équation Frenkel Halsey Hill, paragraphe 1 de ce chapitre). Les états du système lors de la désorption correspondent quant à eux à une interface dont la forme est celle d'une calotte sphérique, due à la différence de pression entre le gaz et le liquide occupant le pore.

L'équilibre thermodynamique du système constitué du substrat, de la phase adsorbée et du gaz, correspond au minimum de l'énergie libre F (ensemble N, V, T). γ étant la tension de surface de l'interface gaz/liquide, les variables définissant l'état du système

2.2 Condensation capillaire dans un mésopore

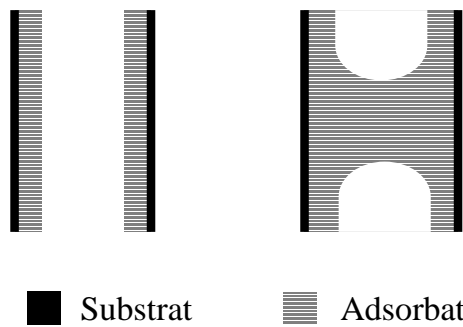


FIG. 2.3 – Forme de l'interface gaz/liquide au cours de l'adsorption (à *gauche*) et de la désorption (à *droite*) dans un pore ouvert aux deux extrémités.

sont l'aire de l'interface A , le volume occupé par le gaz V_g et les pressions P_g , P_a des phases gazeuse et adsorbée. La condition d'équilibre s'écrit [30] :

$$dF = S_g dT + S_a dT - P_g dV_g - P_a dV_a + \gamma dA = 0 \quad (2.58)$$

où S_g , S_a sont les entropies des phases gazeuse et adsorbée respectivement.

La conservation du volume total V_0 impose que les variations de volume de la phase gazeuse soit simplement reliées aux variations de volume de la phase adsorbée $dV_a = -dV_g$. Les variations de volume et de surface dans le cas d'une interface gaz/adsorbat hémisphérique (désorption) sont :

$$\begin{aligned} dA &= 4\pi(R_0 - t(P))d(R_0 - t(P)) \\ dV_g &= 2\pi(R_0 - t(P))^2 d(R_0 - t(P)) \end{aligned} \quad (2.59)$$

Pour la configuration où l'interface est cylindrique (adsorption), ces variations sont :

$$\begin{aligned} dA &= 2\pi L_0 d(R_0 - t(P)) \\ dV_g &= 2\pi L_0 (R_0 - t(P)) d(R_0 - t(P)) \end{aligned} \quad (2.60)$$

En introduisant ces relations dans la condition de minimisation de l'énergie libre (2.58), on obtient les équations de Young-Laplace [31], [32] qui décrivent la stabilité mécanique des deux interfaces cylindrique et hémisphérique :

$$\begin{aligned} P_g - P_a &= \frac{2\gamma}{R_0 - t(P)} \quad (\text{interface hémisphérique}) \\ P_g - P_a &= \frac{\gamma}{R_0 - t(P)} \quad (\text{interface cylindrique}) \end{aligned} \quad (2.61)$$

La coexistence du gaz et de la phase adsorbée impose l'égalité des potentiels chimiques (équation 2.11). Pour un système évoluant selon une succession d'états d'équilibre, l'égalité des potentiels chimiques ainsi que la condition d'équilibre mécanique (2.61) doivent être vérifiée entre deux états infiniment proches :

$$\begin{aligned} dP_g - dP_a &= d\left(\frac{2\gamma}{R_0 - t(P)}\right) \quad (\text{interface hémisphérique}) \\ dP_g - dP_a &= d\left(\frac{\gamma}{R_0 - t(P)}\right) \quad (\text{interface cylindrique}) \end{aligned} \quad (2.62)$$

et

$$d\mu_g = d\mu_a \quad (2.63)$$

Pour chaque phase en présence, l'équation de Gibbs-Duhem s'écrit :

$$\begin{aligned} S_g dT - V_g dP_g + N_g d\mu_g &= 0 \\ S_a dT - V_a dP_a + N_a d\mu_a &= 0 \end{aligned} \quad (2.64)$$

où N_a et N_g sont le nombre d'atomes de la phase adsorbée et de la phase gazeuse.

2.2 Condensation capillaire dans un mésopore

A température constante, les relations de Gibbs-Duhem dans lesquelles l'égalité des potentiels chimiques a été introduite conduisent à l'identité :

$$\frac{dP_g}{\rho_g} = \frac{dP_a}{\rho_a} \quad (2.65)$$

où l'on a introduit les densités $\rho = N/V$ des deux phases en présence.

L'expression de la pression relative du gaz en fonction du potentiel chimique μ est :

$$\frac{P_g}{P_0} = \exp[\beta(\mu_g - \mu_0)] \quad (2.66)$$

où β est le facteur $1/k_B T$ et μ_0 le potentiel chimique du gaz à la pression de vapeur saturante P_0 .

L'intégration de la relation de Gibbs-Duhem pour un liquide (adsorbat) incompressible montre que la pression P_a est proportionnelle au potentiel chimique μ :

$$P_a - P_0 \simeq (\mu_a - \mu_0)\rho_a \quad (2.67)$$

Si on considère un système peu confinant où la pression du gaz P_g qui coexiste avec le liquide est proche de P_0 , on peut écrire un développement limité de (2.66) en μ autour de μ_0 :

$$P_g - P_0 \simeq (\mu_g - \mu_0) \frac{P_g}{k_B T} \quad (2.68)$$

En utilisant la loi des gaz parfaits pour expliciter le terme $P_g/k_B T$, on obtient :

$$P_g - P_0 \simeq (\mu_g - \mu_0)\rho_g \quad (2.69)$$

A l'équilibre, l'égalité des potentiels chimiques μ_a et μ_g des deux phases ($\mu_g = \mu_a = \mu$) conduit à :

$$P_g - P_a = (\mu_0 - \mu)(\rho_a - \rho_g) \quad (2.70)$$

Or, pour le gaz le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_0 - \mu = k_B T \ln \left(\frac{P_0}{P_g} \right) \quad (2.71)$$

L'expression (2.69) devient alors :

$$P_g - P_a = k_B T (\rho_a - \rho_g) \ln \left(\frac{P_0}{P_g} \right) \quad (2.72)$$

En introduisant cette dernière expression dans les équations de Young-Laplace obtenues précédemment (2.60), on aboutit aux équations de Kelvin dans le cas d'interfaces cylindrique et hémisphérique :

$$\ln \left(\frac{P_g}{P_0} \right) = - \frac{2\gamma}{k_B T (\rho_a - \rho_g)} \frac{1}{R_0 - t(P)} \quad (\text{interface hémisphérique}) \quad (2.73)$$

$$\ln \left(\frac{P_g}{P_0} \right) = - \frac{\gamma}{k_B T (\rho_a - \rho_g)} \frac{1}{R_0 - t(P)} \quad (\text{interface cylindrique}) \quad (2.74)$$

Dans le modèle de Cohan, les équations (2.73) et (2.74) correspondent aux pressions d'évaporation et de condensation d'un fluide dans un pore de rayon R_0 dont la surface est couverte d'un film adsorbé d'une épaisseur $t(P)$. Le rapport entre les logarithmes de la pression d'évaporation et la pression de condensation est légèrement inférieur à 2, due à la différence d'épaisseur de film adsorbé entre ces deux pressions.

D'un point de vue qualitatif, les boucles d'hystérésis attendues par le modèle de Cohan dans le cas d'une distribution de tailles de pore sont plutôt symétriques avec une branche de désorption légèrement moins raide que la branche d'adsorption.

Le modèle de Cohan, qui repose sur l'équation de Kelvin, montre le rôle central de l'épaisseur du film adsorbé. Si cette épaisseur peut être négligée dans le cas de macropores, elle modifie quantitativement les pressions de transition attendues pour des pores d'une dimension mésoscopique. Différentes solutions ont été envisagées pour décrire la fonction $t(P)$. De nombreux auteurs [33] ont proposé d'estimer cette grandeur à partir d'isothermes d'adsorption réalisées sur des substrats non poreux de différentes nature chimique. Cette méthode, dite d'"isotherme standard", a permis de réaliser les premières interprétations d'isothermes d'adsorption obtenues pour des substrats mésoporeux mais présente l'inconvénient de ne pas pouvoir tenir compte d'un éventuel effet de confinement (taille du pore) sur l'épaisseur du film adsorbé.

Cette absence de description du film adsorbé dans l'équation de Kelvin provient de l'absence d'une prise en compte des interactions entre la phase adsorbée et le substrat. En effet, seuls les modèles dans lesquels ces interactions sont explicitées peuvent prédire

2.2 Condensation capillaire dans un mésopore

l'existence d'un film adsorbé sur la surface du matériau. Deux des premiers modèles de la physisorption de gaz ont été développés dans le paragraphe précédent (Physisorption de gaz sur la surface d'un solide). Il s'agit du modèle proposé par Brunauer, Emmett et Teller et d'un développement thermodynamique proposé par Frenkel, Halsey et Hill. Il n'y a pas eu cependant d'approche cohérente mêlant l'utilisation du modèle de Cohan et du modèle BET ou de la théorie FHH. En 1974, Saam et Cole ont développé une théorie permettant de décrire à la fois l'adsorption et la condensation de fluides dans des pores cylindriques car prend en compte l'interaction adsorbat/substrat. Nous présentons dans le paragraphe suivant cette théorie qui est similaire au modèle proposé par Derjaguin [2]. L'approche commune de ces deux travaux est d'introduire dans l'expression de l'énergie interne du système un terme décrivant l'interaction adsorbat/substrat dépendant de l'épaisseur du film adsorbé. Dans le cas du modèle de Derjaguin, cette interaction est décrite à l'aide de la pression de disjonction π qui est relié à la tension de surface adsorbat/substrat. Cette grandeur thermodynamique s'exprime en fonction de la constante de Hamaker qui apparaît après intégration de l'interaction entre un atome d'adsorbat et l'ensemble des atomes du substrat (la constante de Hamaker dépend donc du coefficient de dispersion adsorbat/substrat et de la densité/géométrie du substrat).

2.2.2 Théorie de Saam et Cole

Saam et Cole [1] ont proposé en 1974 une théorie sur la dynamique et thermodynamique des films liquides confinés dans une matrice poreuse. Cette théorie considère la stabilité du film adsorbé sur la surface d'un pore cylindrique. Lorsque le film adsorbé croît (adsorption), les modes d'excitation normaux deviennent sensibles à l'effet de la courbure et l'instabilité provient de ce qu'il est plus favorable de remplir complètement (condensation) le pore pour diminuer la surface de l'interface gaz/adsorbat (figure 2.4(a)). Le rayon d'instabilité a_c peut être déterminé à partir d'un calcul du spectre (quantique) du film ou de considérations thermodynamiques. De manière analogue au modèle de Cohan, la désorption est supposée se produire à la pression d'équilibre thermodynamique par le déplacement d'une interface hémisphérique le long de l'axe du pore (figure 2.4(b)).

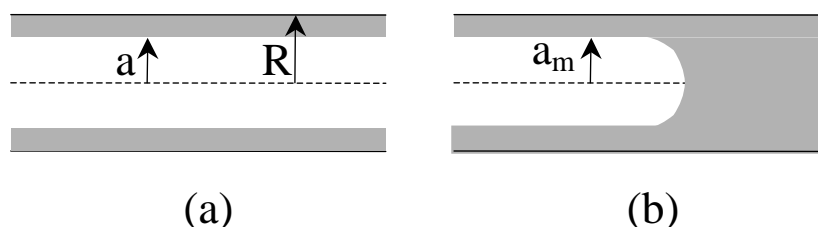


FIG. 2.4 – Théorie de Saam et Cole : forme de l'interface gaz/liquide au cours de l'adsorption (a) et de la désorption (b) dans un pore ouvert aux deux extrémités.

Dans la théorie Frenkel-Halsey-Hill (paragraphe 1), la stabilité du film adsorbé est due aux forces de dispersion entre l'adsorbat et le substrat qui ne présentent pas de comportements en températures important. En revanche, dans le cas de l'adsorption sur la surface d'un pore cylindrique, la stabilité du film adsorbé relève aussi de la tension de surface gaz/adsorbat qui favorise les configurations d'aire interfaciale minimale. Le point de départ de la théorie de Saam et Cole est identique à celui de la théorie Frenkel Halsey Hill. On écrit que le potentiel chimique de la phase adsorbée est celui du liquide (à la pression de vapeur saturante P_0) corrigée des interactions adsorbat/substrat [35].

La différence de pressions de l'adsorbat P_a et du gaz P_g séparés par une interface courbe est donnée par la loi de Laplace comme nous l'avons montré dans le cadre du modèle de Cohan :

$$P_g - P_a = \frac{\gamma}{R_0 - t(P)} \quad (2.75)$$

L'intégration de la relation de Gibbs-Duhem $d\mu = dP/\rho_l$ permet d'écrire les potentiels chimiques de la phase adsorbée (supposée incompressible i.e. ρ_l constante) μ_a et du gaz μ_g :

$$\mu_g - \mu_0 = k_B T \ln \left(\frac{P_g}{P_0} \right) + U(a) \quad (2.76)$$

$$\mu_a - \mu_0 = \frac{P_l - P_0}{\rho_l} + U(a) \quad (2.77)$$

où $U(a)$ est l'interaction entre un atome situé à l'interface gaz/adsorbat et tous les atomes du substrat.

En égalisant les deux expressions ainsi obtenues et en négligeant la différence de pressions $P_0 - P_g$ devant γ/a , on obtient la relation suivante [36] :

$$k_B T \ln \left(\frac{P_g}{P_0} \right) = -\frac{\gamma}{\Delta \rho a} \quad (2.78)$$

En conséquence, le potentiel chimique de la phase adsorbée peut se réécrire :

$$\mu_a - \mu_0 = U(a) - \frac{\gamma}{\Delta \rho a} \quad (2.79)$$

2.2 Condensation capillaire dans un mésopore

Pour une interface cylindrique, l'expression $U(a)$ peut être obtenue par une intégration des interactions de Lennard Jones entre un atome adsorbé et l'ensemble des atomes du substrat :

$$U(a) = \int_R^\infty dr r \int_0^{2\pi} d\theta \int_{-\infty}^\infty dz u(a, r, \theta, z) \quad (2.80)$$

La solution exacte de l'intégrale (2.80) est une fonction hypergéométrique F . En général, seule la partie attractive du potentiel de Lennard Jones est considérée pour décrire l'instabilité du film adsorbé :

$$U^{att}(a) = U(a) = -\left(\frac{3\pi\alpha}{2R^3}\right) F\left(\frac{3}{2}; \frac{5}{2}; 1; \left(\frac{a}{R}\right)^2\right) \quad (2.81)$$

où α est le coefficient de dispersion de l'interaction entre l'adsorbat et le substrat :

$$\alpha = \frac{2\pi}{3} (n^S \varepsilon_{SF} \sigma_{SF}^6 - n^F \varepsilon_{FF} \sigma_{FF}^6) \quad (2.82)$$

n^S et n^F sont respectivement les densités du substrat et de la phase adsorbée. ε_{SF} , ε_{FF} , σ_{SF} et σ_{FF} sont les paramètres Lennard Jones des interactions adsorbat/substrat et gaz/adsorbat.

Lorsque l'épaisseur du film adsorbé augmente (a diminue), les interactions adsorbat/substrat deviennent plus faibles alors que la courbure de l'interface augmente. A une pression P_c , le film cylindrique d'épaisseur $R - a_c$ devient instable et la condensation du fluide au sein du pore se produit. Le critère de stabilité thermodynamique du film est que l'apport d'atomes adsorbés supplémentaires N au système (diminution de a) conduit à une augmentation du potentiel chimique de la phase adsorbée :

$$\frac{\partial \mu}{\partial N} \geq 0 \quad (2.83)$$

L'équation du rayon critique a_c peut être obtenue à partir de la condition (2.83) et des expressions (2.79) et (2.81) :

$$\ln \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 = \frac{y_c^2}{(1 - y_c^2)^{5/2}} P_{3/2}^1 \left[\frac{1 + y_c^2}{1 - y_c^2} \right] \quad (2.84)$$

$R_0 = (3\pi\alpha\Delta\rho/\gamma)^{0.5}$ est un paramètre qui dépend des propriétés du couple adsorbat/substrat étudié et $y_c = a_c/R$. $P_{3/2}^1$ la fonction de Legendre associée.

Saam et Cole font l'hypothèse que l'évaporation du fluide se produit à l'équilibre thermodynamique. Cette hypothèse se justifie par la présence, lorsque le pore est rempli,

de l'interface gaz/liquide à l'issue du pore qui constitue une zone de nucléation de la phase gazeuse et impose que la transition s'effectue à l'équilibre thermodynamique. Nous discutons la validité de cette hypothèse à la fin de ce chapitre au cours de la présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le rayon de courbure a_m de l'interface gaz/adsorbat hémisphérique est obtenue en minimisant l'énergie libre de la configuration montrée sur la figure 2.4(b) :

$$2a_m^{-2} \int_0^{a_m} dr \, rU(r) = U(a_m) + \frac{\gamma}{a_m \Delta \rho} \quad (2.85)$$

L'introduction de l'expression (2.81) du potentiel d'interaction dans la condition (2.85) résulte en une relation entre R/R_0 et $y_m = a_m/R$:

$$\ln \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 = \frac{F\left(\frac{3}{2}, \frac{5}{2}; 1; y_m^2\right) y_m}{2} - \frac{\int_0^{y_m} F\left(\frac{3}{2}, \frac{5}{2}; 1; y^2\right) y \, dy}{y_m} \quad (2.86)$$

Différentes tentatives de validation expérimentales de la théorie de Saam et Cole sont reportées dans la littérature. Les mesures d'adsorption O_2 et Kr à basses températures effectuées par Awschalom et al. sont en très bon accord avec les prédictions de la théorie de Saam et Cole [37]. Les matrices étudiées sont des verres poreux de silice dont les distributions de tailles de pore sont très piquées et centrées autour de valeur allant de 2 à 38 nm. Findenegg et al. reporte que l'adsorption de gaz fluoropentane, isopentane, perfluoropentane au sein de verres poreux confirment les prédictions de la théorie de Saam et Cole de manière semi-quantitative. Leurs résultats indiquent en effet que la largeur de la boucle d'hystérésis décrite théoriquement est plus large que celle obtenue expérimentalement [38].

La théorie proposée par Saam et Cole prédit donc une boucle d'hystérésis dans le cas de l'adsorption dans un pore unique et permet de localiser les pressions de condensation/évaporation attendues. En revanche, cette théorie en l'état ne permet pas de décrire la criticalité du phénomène de condensation capillaire i.e. la disparition de la boucle d'hystérésis à une température inférieure au point critique. En 1997 Celestini a développé un modèle thermodynamique phénoménologique permettant de décrire à la fois l'adsorption et la condensation de fluides dans des pores cylindriques de taille mésoscopique. En reprenant le travail proposé par Celestini, Denoyel et Pellenq ont introduit de manière phénoménologique la criticalité du phénomène de condensation capillaire. Ce modèle repose sur une expression analytique du grand potentiel Ω dans laquelle l'interaction adsorbat/substrat est prise en compte. La transition capillaire gaz/liquide décrite par le modèle est du premier ordre et associe les boucles d'hystérésis expérimentales à des boucles de Van der Waals du fluide confiné (états métastables).

2.2.3 Physisorption/condensation dans un mésopore

2.2.3.1 Pore de géométrie cylindrique

La modélisation des systèmes interfaciaux par une surface de Gibbs devient inadéquate lorsque le système est de dimension mésoscopique. Dans le cas de l'adsorption de gaz sur la paroi d'un pore nanométrique, le volume de la phase adsorbée n'est plus négligeable devant le volume de la phase gazeuse et il est nécessaire de considérer dans les descriptions thermodynamiques l'énergie de volume associée (PdV). Il est possible d'introduire une correction au principe de Gibbs qui permet d'en conserver son formalisme [39].

Soit un système constitué de trois phases 1, 2, 3 (figure 2.5). Il est possible de modéliser les deux interfaces séparant les trois phases par deux surfaces fictives de Gibbs dont les tensions de surface sont γ_{12} et γ_{23} . Le grand potentiel de ce système, maintenu à une température T constante, est la somme des différents termes de volume et de surface :

$$\Omega = -P_1V_1 - P_2V_2 - P_3V_3 + \gamma_{12}A_{12} + \gamma_{23}A_{23} \quad (2.87)$$

Le passage d'une surface de Gibbs unique à une description à l'aide de deux surfaces de séparation n'est *a priori* pas trivial. Dans le premier cas, l'ensemble de la phase adsorbée est décrite comme une phase bidimensionnelle unique. En revanche, lorsqu'on utilise une double interface de Gibbs, l'épaisseur de la phase adsorbée est alors prise en compte et ce sont ses interfaces avec le gaz et l'adsorbat qui sont modélisées comme des phases bidimensionnelles.

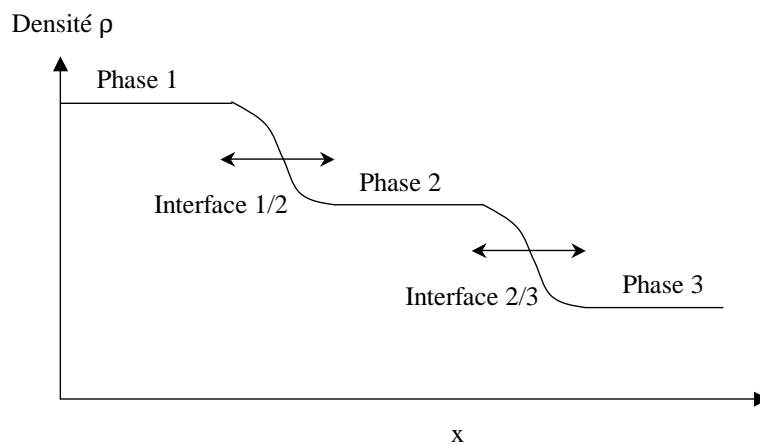


FIG. 2.5 – Représentation schématique du principe de Gibbs pour un système présentant trois phases séparées par deux interfaces.

L'idée originale proposée par Celestini [40] est d'ajouter un terme à l'expression (2.87) pour inclure phénoménologiquement l'interaction entre l'adsorbat et le substrat et ainsi décrire la physisorption de gaz dans un pore mésoscopique. Soit un pore cylindrique de

rayon R_0 et de longueur L dans lequel un film adsorbé d'épaisseur $R_0 - R$ coexiste avec la vapeur (figure 2.6).

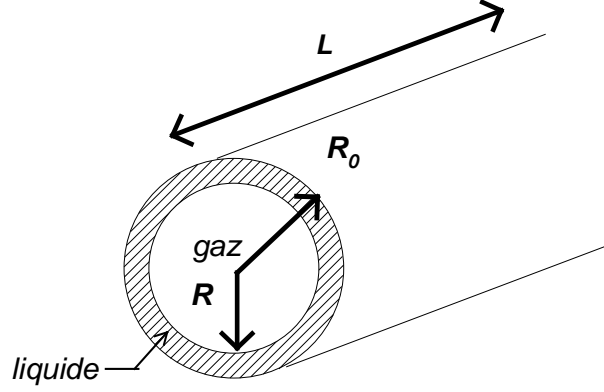


FIG. 2.6 – Fluide adsorbé dans un pore avant la condensation. D'après [41].

Considérons le système constitué du pore, de la phase adsorbée et du gaz présent dans le capillaire¹. Le système est en équilibre avec le réservoir que constitue l'ensemble du gaz présent aux extrémités du pore et qui impose son potentiel chimique μ et sa température T . L'équilibre thermodynamique correspond au minimum minimorum du grand potentiel $\Omega(R)$ dont l'expression est :

$$\Omega(R) = -P_g \pi R^2 L - P_l \pi (R_0^2 - R^2) L + 2\pi R_0 \gamma_{ml} L + 2\pi R \gamma_{lg} L + 2\pi L S R_0 \exp\left(\frac{R - R_0}{\xi}\right) \quad (2.88)$$

P_g, P_l sont les pressions du gaz et de l'adsorbat à la température T . $\gamma_{lg}, \gamma_{ml}, \gamma_{mg}$ sont respectivement les tensions de surface gaz-liquide, substrat-liquide et substrat-gaz.

Les deux premiers termes de l'expression (2.88) sont les énergies libres de volume de la phase adsorbée et de la phase gazeuse. Les deux termes suivants sont les énergies libres de surface des deux interfaces présentes dans le système (gaz/liquide et liquide/substrat). Enfin le dernier terme correspond à l'énergie de couplage de ces deux interfaces ; $\xi(T)$ étant la longueur caractéristique cette interaction ($\sim 0.1 \text{ nm}$). Le coefficient S apparaissant dans le terme de couplage est le paramètre d'étalement qui est fonction des différentes tensions de surface [42] :

$$S = \gamma_{mg} - \gamma_{ml} - \gamma_{lg} \quad (2.89)$$

¹Le volume devant être constant dans l'ensemble Grand Canonique, il est nécessaire de considérer que le gaz présent à l'intérieur du pore appartient au système.

2.2 Condensation capillaire dans un mésopore

L'hypothèse de formation d'un film adsorbé à la surface du pore impose que le paramètre S soit supérieur à 0. Pour de faibles sous-saturations (P_g proche de la pression de vapeur saturante P_0), nous avons vu au cours de ce chapitre (expression (2.72)) qu'un développement limité permet de relier les pressions du gaz P_g et du liquide P_l :

$$P_l - P_g \simeq \ln \left(\frac{P_g}{P_0} \right) [\rho_l - \rho_g] k_B T \quad (2.90)$$

En utilisant cette dernière relation, l'expression du grand potentiel se réécrit sous la forme :

$$\Omega(R) = -P_g \pi R^2 L + 2\pi R_0 \gamma_{ml} + \pi L \ln \left(\frac{P_g}{P_0} \right) [\rho_l - \rho_g] k_B T + 2\pi R \gamma_{lg} L + 2\pi S R_0 L \exp \left(\frac{R - R_0}{\xi} \right) \quad (2.91)$$

Les courbes de grand potentiel en fonction de R possèdent un ou deux minima selon la valeur de la pression de gaz P_g (figure 2.7).

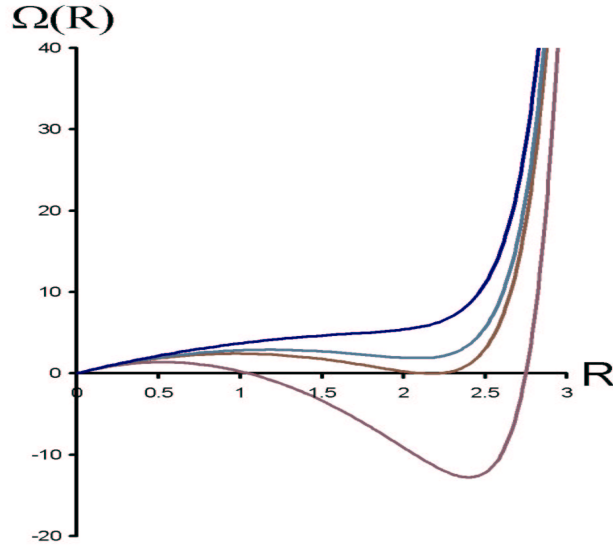


FIG. 2.7 – Courbes de grand potentiel Ω en fonction de R , à température T constante, pour différentes pressions. D'après [41].

Aux basses pressions, il existe un état stable pour $R = R_{min}$ proche de R_0 qui correspond à une situation où la surface du pore est couverte par un film d'adsorbat. L'état $R = 0$ correspond quant à lui à une situation où le pore est complètement rempli. Lorsque la pression atteint une certaine valeur limite P_m , donnée par l'équation (2.92) l'état $R = R_{min}$ disparaît et seul subsiste l'état où le pore est complètement rempli

($R = 0$). La valeur de la pression P_m est la limite au delà de laquelle la situation de pore partiellement rempli (adsorbat + gaz) ne peut plus exister, même dans un état métastable.

$$\ln \left(\frac{P_m}{P_0} \right) = - \frac{\gamma_{lg}}{k_B T (\rho_l - \rho_g) R} \left[1 + \frac{\xi}{R - \xi} \right] \quad (2.92)$$

La pression de transition est définie comme la pression à laquelle les grand potentiels des configurations “pore partiellement rempli” et “pore complètement rempli” sont égaux ($\Omega(0) = \Omega(R_{min})$). Cette condition d'équilibre thermodynamique correspond à la pression P_k :

$$\ln \left(\frac{P_k}{P_0} \right) = - \frac{2\gamma_{lg}}{k_B T (\rho_l - \rho_g) R} \left[1 + \frac{2\xi}{R - 2\xi} \right] \quad (2.93)$$

Les équations (2.92) et (2.93) sont des formes généralisées des équations de Cohan (2.73) et (2.74) tenant compte implicitement du confinement et de l'adsorption. De manière intéressante, on peut définir la tension de surface de l'interface entre un gaz et un liquide confiné dans un pore γ_{lg}^{conf} sous la forme :

$$\gamma_{lg}^{conf} = \gamma_{lg} \left[1 + \frac{\xi}{R - 2\xi} \right] \quad (2.94)$$

L'expression (2.94) est proche de l'expression proposée par Tolman en 1949 [43] :

$$\gamma_{lg}^{Tolman} = \gamma_{lg} (1 + \delta/R) \quad (2.95)$$

où δ , appelée longueur de Tolman, est de l'ordre de la fraction du diamètre de l'atome d'adsorbat et peut être positive ou négative selon la courbure de la surface (concavité/convexité).

Le modèle proposé par Celestini et récemment modifié par Denoyel et Pellenq présente donc la condensation capillaire dans un pore de taille mésoscopique comme une transition du premier ordre ; la boucle d'hystérésis étant attribué à une boucle de Van der Waals du fluide confiné. La condensation correspond au passage d'un état métastable vers un état stable, alors que la désorption (évaporation) correspond au passage entre deux états stables du système (coexistence de phases). Cette dernière hypothèse est identique à celle proposée par Saam et Cole dans leur théorie que nous avons présentée précédemment. La justification provient de ce qu'à la désorption, l'interface gaz/liquide est une zone de nucléation de la phase gazeuse qui impose que la transition s'effectue à l'équilibre thermodynamique.

2.2 Condensation capillaire dans un mésopore

2.2.3.2 Pore de géométrie sphérique

Il est possible d'adapter le modèle développé par Celestini au cas d'une cavité sphérique. L'expression générale du grand potentiel d'un pore sphérique de rayon R_0 en équilibre avec un réservoir de gaz est :

$$\Omega(R) = -\frac{4}{3}\pi R^3 P_g - \frac{4}{3}\pi (R_0^3 - R^3) P_l + 4\pi R_0^2 \gamma_{ml} + 4\pi R^2 \gamma_{lg} + 4\pi R_0^2 S \exp\left(\frac{R - R_0}{\xi}\right) \quad (2.96)$$

A l'instar du cas cylindrique que nous avons envisagé précédemment, nous supposons que l'adsorbat mouille complètement la surface du pore ($S > 0$) et forme un film moléculaire d'épaisseur $t = R_0 - R$. Les deux premiers termes de l'expression (2.96) sont les énergies libres de volume de la phase adsorbée et de la phase gazeuse. Les deux termes suivants sont les énergies libres de surface des deux interfaces présentes dans le système (gaz/liquide et liquide/substrat). Enfin, le terme $4\pi R_0^2 S \exp(-t/\xi)$ est caractéristique du couplage entre les interfaces gaz/adsorbat et adsorbat/substrat. Pour de faibles sous-saturations (P_g proche de la pression de vapeur saturante P_0), nous avons vu qu'un développement limité permet de relier les pressions du gaz P_g et du liquide P_l (équation 2.90). En utilisant cette relation, l'expression du grand potentiel pour un fluide confiné dans une cavité sphérique se réécrit sous la forme :

$$\Omega(R) = -\frac{4}{3}\pi R_0^3 P_l + 4\pi R_0^2 \gamma_{ml} + \frac{4}{3}\pi R^3 [\rho_l - \rho_g] k_B T \ln\left(\frac{P_g}{P_0}\right) + 4\pi R^2 \gamma_{lg} + 4\pi R_0^2 S \exp\left(\frac{R - R_0}{\xi}\right) \quad (2.97)$$

L'expression (2.97) permet de calculer la fonction $\Omega(R)$ à température constante pour différentes valeurs de la pression de gaz. Pour de faibles pressions, le grand potentiel possède deux minima localisé en $R = 0$ (pore sphérique complètement rempli de liquide) et en $R \lesssim R_0$. Lorsque la pression de gaz augmente, le second minimum est déplacé vers le centre du pore ; cette évolution correspond à l'augmentation de l'épaisseur du film adsorbé. La pression P_k correspondant à l'égalité du grand potentiel des deux minima correspond à la pression de transition d'un fluide au sein d'une cavité sphérique (équilibre thermodynamique). En combinant les conditions $d\Omega(R)/dR = 0$ et $\Omega(R) = \Omega(0)$, on obtient :

$$\ln\left(\frac{P_k}{P_0}\right) = -\frac{3\gamma_{lg}}{k_B T (\rho_l - \rho_g) R} \left[1 + \frac{\xi}{R - 3\xi}\right] \quad (2.98)$$

A plus haute pression, les courbes $\Omega(R)$ possèdent toujours deux minima mais le minimum minimorum est maintenant situé en $R = 0$. Le minimum localisé en $R \sim R_0$

correspond ainsi à un état métastable. La pression à laquelle ce minimum local disparaît est la pression spinodale de condensation d'une bulle de gaz qui est donnée par la condition $d\Omega(R)/dR = d^2\Omega(R)/dR^2 = 0$:

$$\ln\left(\frac{P_m}{P_0}\right) = - \frac{2\gamma_{lg}}{k_B T(\rho_l - \rho_g)R} \left[1 + \frac{\xi}{R - \xi}\right] \quad (2.99)$$

De manière intéressante, la pression de condensation spinodale d'une bulle de gaz (expression 2.99) est identique à la pression de désorption à l'équilibre thermodynamique (équation 2.93) que nous avons obtenue pour un pore cylindrique. Ce résultat provient de ce que ces deux systèmes sont identiques. En effet, les deux interfaces hémisphériques présentes lors de la désorption du pore cylindrique peuvent former, après réunion de celles-ci, une interface sphérique i.e. une bulle de gaz.

2.2.3.3 Pore de section quelconque

Dans le cas de pores de forme cylindrique ou sphérique, le grand potentiel possède donc une expression analytique simple en fonction du rayon de l'interface R . Pour une valeur R_0 du rayon du pore, on peut tracer les différentes courbes $\Omega(P)$, P étant la pression du réservoir de gaz. Dans le cas d'un pore de section quelconque (i.e. de symétrie inférieure à la symétrie cylindrique), le paramètre R_0 doit être remplacé par le profil morphologique $R_0(\theta)$. Le grand potentiel du système est alors une fonctionnelle du profil angulaire $R(\theta)$ de l'interface adsorbat/gaz. L'équation fonctionnelle donnant le grand potentiel Ω à une pression P correspond à une intégration sur l'angle θ [40] :

$$\begin{aligned} \Omega\{R(\theta)\} = L \int_0^{2\pi} & \left[k_B T \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) (\rho_l - \rho_g) \frac{R^2(\theta)}{2} + \gamma_{lg} R(\theta) \right. \\ & \left. + \frac{\gamma_{lg}}{2R(\theta)} \left(\frac{dR(\theta)}{d\theta}\right)^2 + S R_0(\theta) \exp\left(\frac{R-R_0}{\xi}\right) \right] d\theta \end{aligned} \quad (2.100)$$

La configuration correspondant à l'équilibre thermodynamique est le profil de l'interface gaz/adsorbat pour laquelle le grand potentiel est minimal :

$$\frac{\delta\Omega[R(\theta)]}{\delta R(\theta)} = 0 \quad (2.101)$$

2.2 Condensation capillaire dans un mésopore

2.2.3.4 Criticalité du phénomène de condensation capillaire

En 1986, Evans a montré théoriquement que la largeur de l'hystérésis de condensation capillaire doit diminuer lorsque la taille du pore diminue et disparaître, à une température donnée, pour une taille de pore dite critique. Réciproquement, pour une taille de pore donnée, la boucle d'hystérésis diminue lorsque l'on augmente la température et l'on définit la température critique capillaire (fonction de la taille du pore R_0) comme la température de disparition de la boucle d'hystérésis. La figure 2.8 présente les schémas des isothermes d'adsorption attendues pour trois températures différentes : $T < T_{cc}$, $T = T_{cc}$ et $T > T_{cc}$.

Pour une température inférieure à la température critique capillaire T_{cc} (à gauche), la condensation capillaire est du premier ordre et l'isotherme d'adsorption présente une boucle d'hystérésis. Cette situation correspond à celle que nous venons d'envisager avec le modèle proposé par Celestini : A une pression P donnée, l'énergie libre de ce système présente deux minima : l'un situé en $R = 0$ correspond à la configuration où le pore est complètement rempli, l'autre en R proche de R_0 correspond à la situation de pore partiellement rempli (figure 2.7). Les isothermes d'adsorption réalisées à une température supérieure à la température critique capillaire sont monotones et ont une pente toujours finie. Le phénomène de condensation capillaire est alors une transition du deuxième ordre et correspond au cas où la courbe de l'énergie libre (en fonction du paramètre R) ne présente qu'un seul minimum. Ainsi, pour une température supérieure à T_{cc} , l'adsorption/condensation du fluide au sein du pore s'effectue de manière continue et réversible par le déplacement de ce minimum de $R=R_0$ vers $R = 0$ et consiste en une densification des atomes d'adsorbat situés à l'intérieur du pore. Enfin, à la température critique capillaire, la boucle d'hystérésis disparaît, mais le "remplissage" du pore reste identifiable par la pente infinie de la quantité adsorbée. Cette verticalité de la branche de condensation peut être vue comme une sorte de "souvenir" de la température critique.

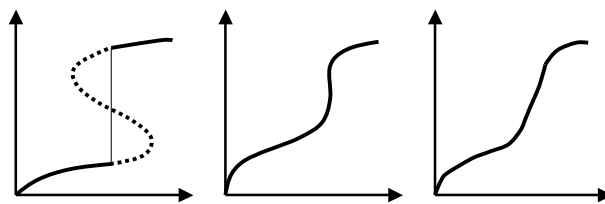


FIG. 2.8 – Isothermes d'adsorption schématisées obtenues par théorie de la fonctionnelle de densité à différentes températures : $T < T_{cc}$, $T = T_{cc}$ (au centre) et $T > T_{cc}$ (à droite). D'après [68].

Dans cette description, la boucle d'hystérésis observée expérimentalement est donc assimilée à une boucle de Van der Waals du fluide confiné. En accord avec les résultats expérimentaux, l'étude théorique du comportement en température de cette boucle de Van der Waals montre que, pour un pore de rayon R_0 donné, la largeur de la boucle

d'hystérésis diminue puis disparaît à une température T_{cc} , dite température critique capillaire. Cette température est inférieure à la température critique tridimensionnelle et correspond donc à la température de disparition de la boucle d'hystérésis T_{ch} . Evans a montré que le comportement de la température critique en fonction de la taille du pore était de la forme suivante :

$$\frac{T_c^{3D} - T_{cc}}{T_c^{3D}} \propto R_0^{-1} \quad (2.102)$$

Les études expérimentales réalisées par Morishige *et al.* sur des silices mésoporeuses MCM 41 (chapitre 1, paragraphe 6) ont pu valider ces prédictions théoriques en montrant un abaissement de la température critique de la transition gaz/liquide en présence d'un confinement [44]. La nouvelle température critique de la transition T_{cc} , dite capillaire, dépend de la taille des pores et obéit à la relation empirique :

$$\frac{T_c^{3D} - T_{cc}}{T_c^{3D}} = \frac{2\sigma}{R_0} \quad (2.103)$$

où σ est le diamètre de la molécule adsorbée. Cette loi obtenue expérimentalement est en accord avec l'expression (2.102) proposée par Evans.

Comme nous venons de le préciser, il y a égalité dans cette description théorique de la température de disparition de la boucle d'hystérésis T_{ch} et de la température critique capillaire T_{cc} . Cette égalité est aujourd'hui encore une question ouverte. En effet, Morishige *et al.* ont proposé que la température T_{cc} ne soit pas définie comme égale à T_{ch} mais comme la température (comprise entre T_{cc} et T_c) au delà de laquelle disparaît la brusque augmentation de la quantité adsorbée qui traduit le remplissage du pore. Il n'existe pas à ce jour de justification d'une telle hypothèse et l'ensemble des modèles et théories que nous présentons dans ce mémoire adopte la première approche ($T_{cc}=T_{ch}$). Denoyel et Pellenq ont proposé d'introduire phénoménologiquement dans le modèle développé par Celestini la description de l'abaissement de température critique en redéfinissant le comportement en température de la tension de surface gaz/liquide [41] [46]. Par analogie avec la transition gaz/liquide tridimensionnelle, on écrit une loi de comportement critique pour la tension de surface γ_{lg} dans laquelle la température critique tridimensionnelle T_c est remplacée par la température critique capillaire T_{cc} :

$$\gamma_{lg}(T) = \gamma_{lg}(T = 0) \left[1 - \frac{T}{T_{cc}} \right]^\mu \quad (2.104)$$

Cette définition assure bien que la tension de surface gaz/adsorbat s'annule à la température critique capillaire.

2.2 Condensation capillaire dans un mésopore

La longueur caractéristique ξ introduite dans le modèle est assimilée à une longueur de corrélation de la phase adsorbée [47]. Cette interprétation du paramètre ξ impose que celui-ci doit diverger lorsqu'on atteint la température critique capillaire :

$$\xi(T) = \xi(T = 0) \left[1 - \frac{T}{T_{cc}} \right]^{-\nu} \quad (2.105)$$

Les différents paramètres du modèle sont : $\xi(T = 0)$, les exposants critiques μ et ν , $\gamma_{lg}(T = 0)$, γ_{ml} , γ_{mg} . La tension de surface $\gamma_{lg}(T = 0)$ est choisie égale à la valeur tridimensionnelle. γ_{mg} , γ_{ml} sont extraits des mesures calorimétriques de chaleur isostérique à faible taux de couverture du substrat ($P \sim 0$) et à la pression de condensation capillaire respectivement. La conversion des chaleurs isostériques (J/mol) en tensions de surface (J/m^2) requiert la valeur de la surface occupée par un atome adsorbé. Les valeurs sont choisies idéalement égales à la surface présentée par l'atome en phase liquide, soient $0,138 \text{ nm}^2$ pour l'argon et $0,162 \text{ nm}^2$ pour l'azote (censées être indépendantes de la température). La loi d'échelle $\mu = 2\nu$ est supposée rester valable en présence d'un confinement, même si, *a priori*, les deux exposants peuvent dépendre de la taille du pore. Les paramètres μ et $\xi(T = 0)$, indépendants de la température, sont obtenus pour une taille de pore et un fluide donné après ajustement du modèle sur une isotherme d'adsorption calculée par théorie de la fonctionnelle de densité. La valeur du paramètre $\xi(T = 0)$, supposée indépendante de la taille du pore, est identique pour l'argon et l'azote ($0,14 \text{ nm}$). La figure 2.9 présente la valeur de l'exposant μ en fonction de l'inverse du rayon du pore R_0 , normalisé au diamètre de l'atome adsorbé σ . L'exposant a donc été déterminé en ajustant les paramètres du modèle pour reproduire les résultats de calculs de fonctionnelle de densité effectués par Neimark *et al.* [48] pour la condensation de fluides simples dans des mésopores cylindriques. Partant de la valeur tridimensionnelle (1,26) pour de larges pores, l'exposant μ décroît lorsque la taille de pore R_0 décroît.

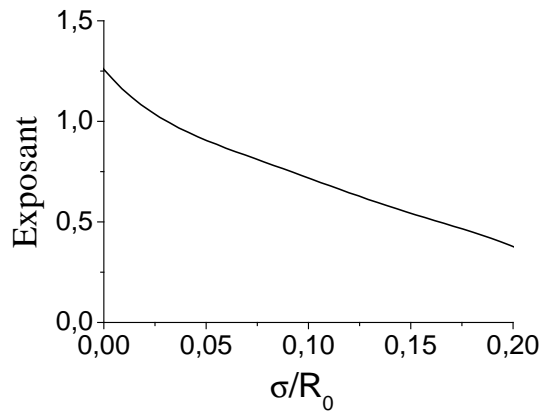


FIG. 2.9 – Evolution de l'exposant μ avec la taille du pore pour l'azote. R_0 est la taille du pore et σ le diamètre de l'atome d'adsorbat.

Les figures 2.10 et 2.11 présentent la température critique capillaire T_{cc} et la tension de surface $\gamma_{lg}(T = 77.4 \text{ K})$ de l'azote en fonction du rayon du pore R_0 . La température critique capillaire est déterminée *via* la relation empirique (2.103) proposée par Morishige *et al.*. La tension de surface correspond aux valeurs déduites de l'expression (2.104) dans laquelle l'exposant μ est remplacée par la valeur $\mu(R_0)$ présentée sur la figure 2.9. La dépendance avec la taille du pore de la tension de surface adsorbat/gaz à une température donnée ($T = 77.4 \text{ K}$) n'est pas monotone. Pour des rayons de pore supérieures à $4,0 \text{ nm}$, la tension de surface augmente lorsque le confinement augmente. En revanche, lorsque le rayon du pore est inférieur à $4,0 \text{ nm}$, la température fixée à 77.4 K devient proche de la température critique capillaire du pore et on observe la décroissance rapide de la tension de surface qui s'annule à la température critique T_{cc} .

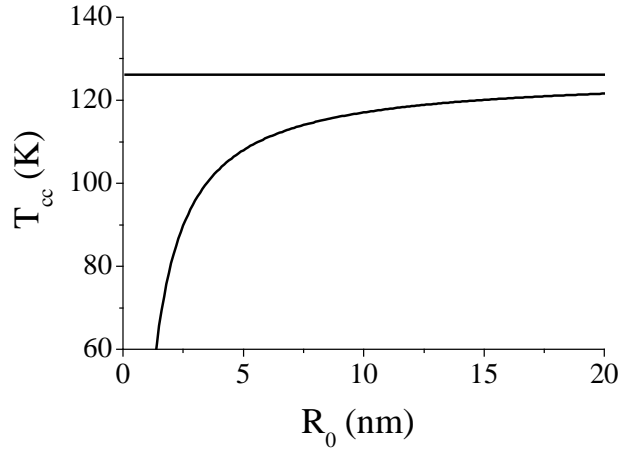


FIG. 2.10 – Température critique capillaire T_{cc} de l'azote en fonction du rayon du pore R_0 . La droite indique la température critique tridimensionnelle de l'azote $T_c = 126,15 \text{ K}$.

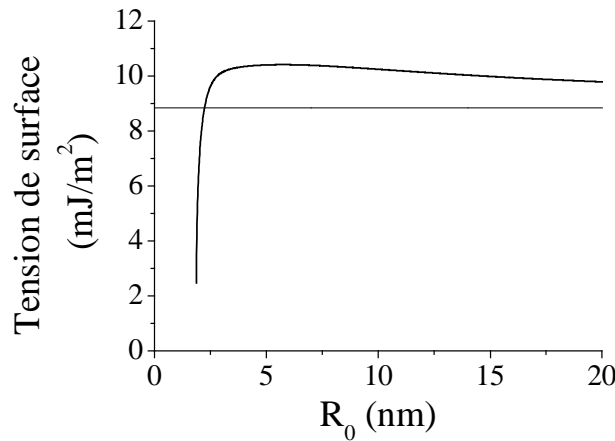


FIG. 2.11 – Tension de surface adsorbat/gaz de l'azote à 77.4 K en fonction du rayon du pore R_0 . La droite indique la valeur tridimensionnelle $\gamma_{lg} = 8.8 \text{ mJ/m}^2$.

2.2 Condensation capillaire dans un mésopore

La figure 2.12 montre le comportement de la tension de surface sur la gamme de températures $[0, T_{cc}]$ pour une taille de pore ($R = 2.0$ nm). L'évolution de la tension de surface présente comme attendu un comportement en température analogue au comportement tridimensionnel. Pour un pore de rayon 2,0 nm, la tension de surface s'annule à la température critique capillaire ($T_{cc} = 104$ K) donnée par l'expression (2.103).

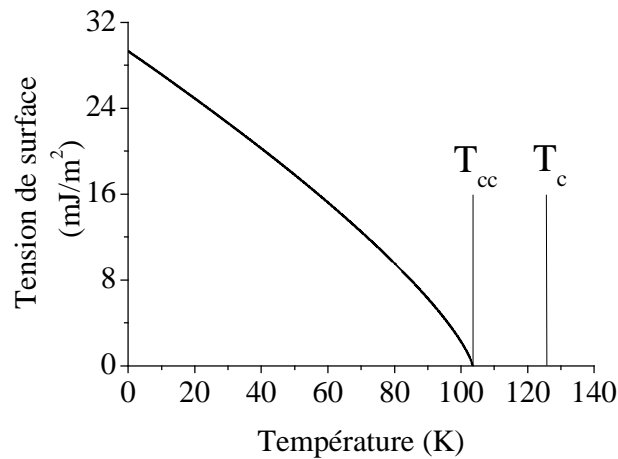


FIG. 2.12 – Dépendance de la tension de surface adsorbat/gaz de l'azote avec la température pour une taille de pore $R = 2,0$ nm.

La figure 2.13 permet de vérifier le comportement en température de la longueur caractéristique $\xi(T)$ de l'azote adsorbé dans un pore de rayon $R_0 = 2.0$ nm. La définition (2.105) permet d'assimiler la longueur ξ à une longueur de corrélation de la phase adsorbée en assurant sa divergence à la température critique capillaire T_{cc} .

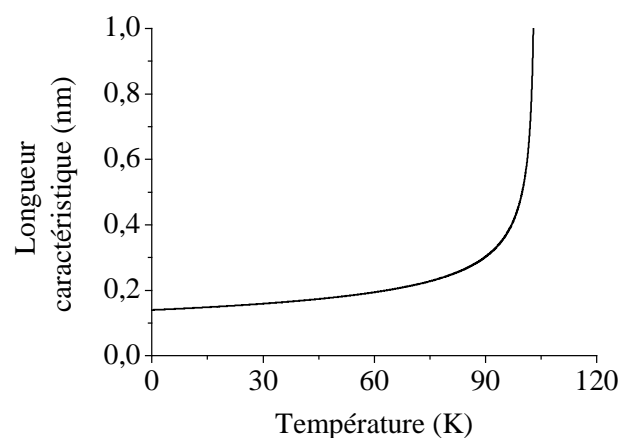


FIG. 2.13 – Evolution de la longueur caractéristique $\xi(T)$ de l'azote avec la température pour un pore de rayon $R_0 = 2.0$ nm.

2.2.3.5 Application aux oxydes céramiques MCM 41

La figure 2.14 présente une isotherme d'adsorption d'argon à 87 K obtenue par Kruk et al. [49] pour un échantillon MCM 41 et l'isotherme prédite par le modèle CDP. Cette comparaison est issue de l'article de Pellenq et Denoyel [41]. Nous avons également reporté sur la figure 2.14 cette comparaison dans le cas de l'azote à 77 K. L'échantillon expérimental est une silice mésoporeuse MCM 41 obtenue par Kruk et al. [50]. Le modèle décrit correctement l'allure des isothermes d'adsorption expérimentales. Le modèle prédit des branches d'adsorption et de désorption plus raides (verticales) que celles obtenues expérimentalement. Ceci semble indiquer que les MCM 41 possède une certaine dispersion en tailles de pore mais qui reste relativement faible. On observe aux basses pressions l'adsorption d'une à quelques monocouches de fluide jusqu'à la pression de condensation donnée par l'équation (2.92). La désorption se produit à une pression donnée par l'équation (2.93). Clairement, si l'accord avec les résultats expérimentaux pour les branches de désorption (équilibre) est généralement bon, le modèle CDP ne reproduit pas correctement les branches d'adsorption (métastable). Ce résultat peut s'expliquer par les fluctuations expérimentales de l'interface gaz/adsorbat ou la présence d'impuretés qui initient la transition avant la pression spinodale de condensation que décrit le modèle. Nous discutons de nouveau ce point au chapitre 5.

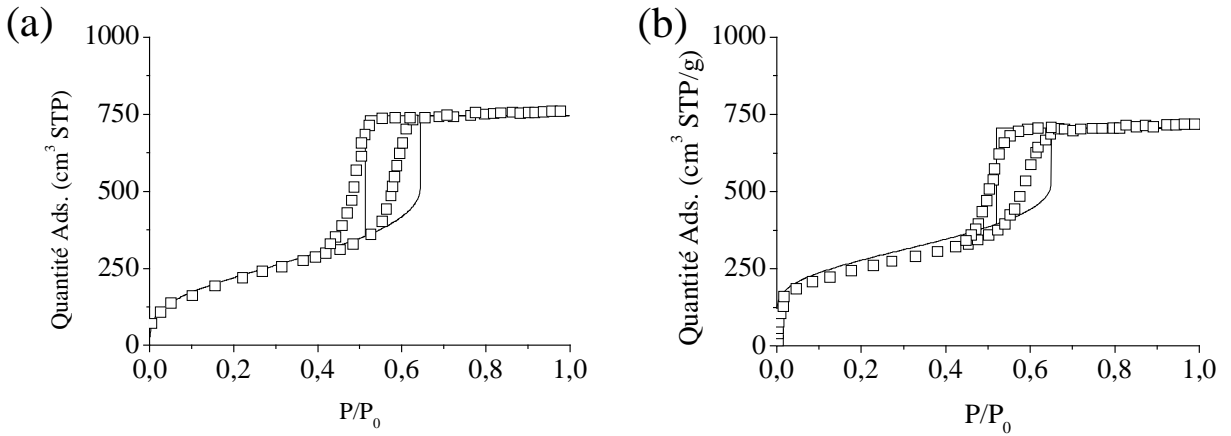


FIG. 2.14 – (a) Adsorption/désorption Ar à 87 K dans une matrice MCM 41 (diamètre du pore 5,5 nm). (—) : modèle CDP [41], (\square) : Expériences [49]. (b) Adsorption/désorption N_2 à 77 K dans une matrice MCM 41 (diamètre du pore 6,0 nm). (—) : modèle CDP [41], (\square) : Expériences [50].

Les pressions de condensation/évaporation déterminées par le modèle CDP pour différents rayons de pore sont comparées sur la figure 2.15 aux résultats obtenus par Kruk et al. Ces auteurs rapportent qu'il existe un désaccord important entre les résultats expérimentaux et les pressions prédites par l'équation de Kelvin, et ce, malgré l'utilisation de la forme modifiée de cette équation permettant de rendre compte de l'épaisseur du

2.2 Condensation capillaire dans un mésopore

film adsorbé $t(P)$ [49]. En revanche, les pressions de désorption déterminées par le modèle CDP concordent raisonnablement avec les pressions obtenues expérimentalement. Dans le cas des pressions de condensation, l'accord est moins bon : nous avons mentionné que les fluctuations expérimentales et la présence d'impuretés peuvent provoquer la transition avant la pression spinodale de condensation que décrit le modèle CDP. Enfin, le modèle décrit à peu près correctement le point de disparition de la boucle d'hystérésis ($R_0 \sim 1,8 \text{ nm}$ expérimentalement et $1,6 \text{ nm}$ pour le modèle).

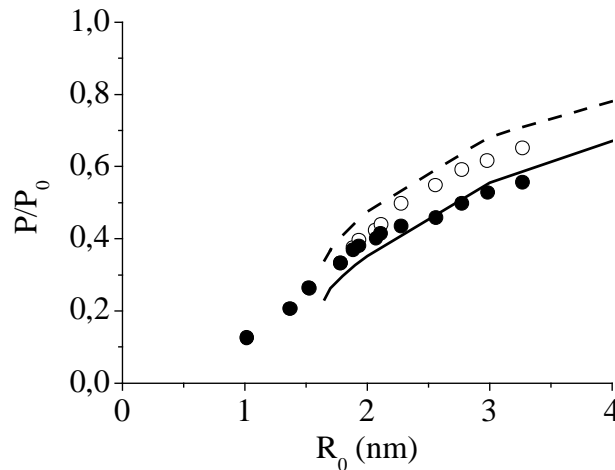


FIG. 2.15 – Pressions de transition de l'argon confiné à 87 K dans des pores MCM 41. Expériences [49] : condensation (\circ), évaporation (\bullet) - Modèle CDP : (---) condensation, (—) évaporation.

La figure 2.16 présente en fonction du rayon de pore les pressions de condensation et d'évaporation décrites par le modèle CDP et extraites des données de Kruk et al. [51]. Pour des pores d'un rayon supérieur à $2,5 \text{ nm}$, il y a adéquation entre la théorie et les résultats expérimentaux. En revanche, pour des pores de dimension inférieure, le modèle CDP sous estime la pression d'équilibre thermodynamique. Kruk et al. ont montré que l'équation de Kelvin modifiée surestime la pression de condensation sur toute la gamme de tailles de pore considérées [51].

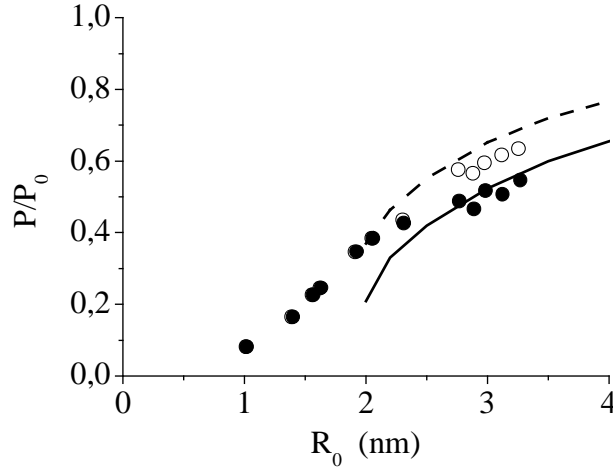


FIG. 2.16 – Pressions de transition de l'azote confiné à 77 K dans des pores MCM 41. Expériences [51] : condensation (○), évaporation (●) - Modèle CPD : (---) condensation, (—) évaporation.

A partir d'un réseau en température d'isothermes d'adsorption, il est possible de déterminer le diagramme d'hystérésis du fluide confiné au sein d'un milieu poreux. A une température donnée, les densités du fluide confiné ρ_g , ρ_l avant et après condensation sont définies par :

$$\rho_g = N_a/V_0 \quad \rho_l = N_0/V_0 \quad (2.106)$$

où N_a est le nombre d'atomes adsorbés avant la condensation du fluide dans le volume poreux V_0 et N_0 le nombre d'atomes lorsque les pores sont remplis de la phase liquide après condensation.

La figure 2.17 montre les courbes de coexistence de phases déterminées par le modèle CDP dans le cas de l'azote et de l'argon confinés dans un pore de rayon 2 nm. Les courbes de coexistence de phases présentent une allure identique aux diagrammes d'hystérésis obtenus expérimentalement par adsorption de différents gaz au sein de matrices poreuses désordonnées de type vycor (chapitre 1, paragraphe 6) [52]. L'exposant critique β définit le comportement asymptotique de la différence de densité gaz/liquide lorsque l'écart à la température critique tend vers 0 :

$$\Delta\rho = \Delta\rho(T=0) \left[\frac{T_{cc} - T}{T_{cc}} \right]^\beta \quad (2.107)$$

La valeur de l'exposant obtenue dans le cas d'un pore de rayon 2,0 nm est 0,57 pour l'azote et 0,47 pour l'argon. Le fait que la valeur déterminée pour l'azote soit supérieure à celle extraite pour l'argon semble provenir de ce que le modèle CDP surestime légèrement les quantités adsorbées avant condensation. Ainsi, la largeur de la courbe

2.2 Condensation capillaire dans un mésopore

de coexistence prédite par le modèle CDP dans le cas de l'azote est inférieure à la largeur observée expérimentalement. De manière intéressante, ces valeurs sont proches de celles déterminées à partir de résultats expérimentaux obtenus dans des matrices de silice : 0,45 pour des pores d'une dimension de 24 nm et 0,53 pour des pores d'une dimension de 31 nm [53]. La valeur pour l'argon est similaire à celle trouvée expérimentalement par Morishige *et al.* ($\beta = 0,5$) [44] dans le cas d'adsorption d'argon dans des matrices MCM 41. Cette valeur est aussi en très bon accord avec les simulations Monte Carlo d'adsorption d'argon dans une matrice poreuse de vycor effectuées par Pellenq *et al.* ($\beta = 0,465$) [54]. Enfin, l'exposant β déterminé par le modèle CDP pour l'argon confiné est compris entre les exposants d'Ising (0,33) et de champ moyen (0,5). Le fait que cet exposant soit très proche de la valeur de l'exposant de champ moyen semble indiquer que le phénomène de condensation capillaire peut être décrit par une théorie de Van der Waals des fluides.

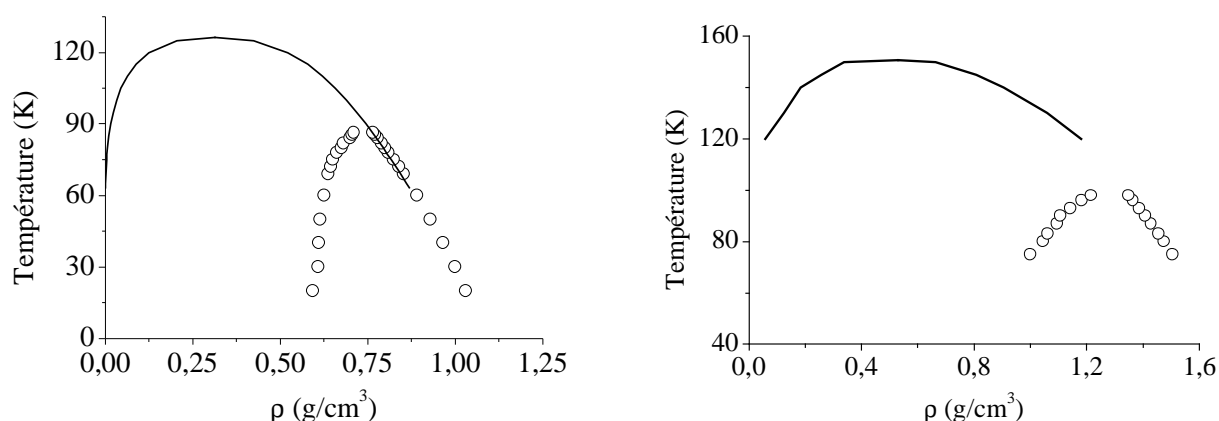


FIG. 2.17 – (o) Courbe de coexistence de phases de l'azote (à gauche) et de l'argon (à droite) dans un pore de rayon $R_0 = 2.0$ nm. La ligne continue indique dans chaque cas la courbe de coexistence pour le fluide tridimensionnel (non confiné).

La figure 2.18 présente les mêmes diagrammes d'hystérésis en unités réduites ρ_{cc} et T_{cc} (ρ_{cc} est la densité du fluide à la température T_{cc}). Dans les mêmes unités, nous reportons les données expérimentales obtenues pour des solides mésoporeux ordonnés et désordonnés et pour des adsorbats polaires ou non polaires ; dans chaque cas, la dimension moyenne des pores est autour de 4 nm. La comparaison de ces différentes courbes (théoriques et expérimentales) indiquent que dans ce système d'unités réduites, les diagrammes d'hystérésis sont toujours d'une largeur inférieure à celui des phases tridimensionnelles. De manière intéressante, il semble que cette largeur diminue lorsque la taille du pore diminue. En effet, d'un point de vue expérimental, les diagrammes les plus étroits sont ceux obtenus par Großet Findenegg pour des matrices de silice poreuses ordonnée et désordonnée dont les tailles des pores sont respectivement 2,9 nm et 3,4 nm [58]. Or, les autres courbes diagrammes d'hystérésis que nous présentons sur la figure 2.18 correspondent à des matériaux (vycor [55], MCM 41 [44]) dont la taille des pores est légèrement supérieur à 4,0 nm. Enfin, le diagramme d'hystérésis déterminé par Pellenq *et al.* a été ob-

tenu à partir de simulations Monte Carlo d'adsorption d'argon dans une matrice de silice poreuse de type vycor dont la taille des pores est autour de $3,6 \text{ nm}$ [54]. Ce diagramme d'hystérésis se situe entre les données obtenues pour les pores de diamètre supérieur à la valeur de $3,6 \text{ nm}$ et celles correspondant à des pores d'un diamètre inférieur. Notons que dans le cas de matrices désordonnées, Brennan et Dong ont montré que la courbe de coexistence de phase du fluide est confiné présente aussi un effet d'abaissement du point critique [56]. Le diagramme de phase ainsi obtenu est plus resserré que celui du fluide tridimensionnel. De plus, leur travail montre qu'il existe aussi une deuxième transition (deuxième bosse dans la courbe de coexistence). Cependant, Sarkisov et Monson ont montré que le fait de moyenner les résultats obtenus pour un ensemble de matrices aléatoires avaient pour effet de faire disparaître cette deuxième transition [57].

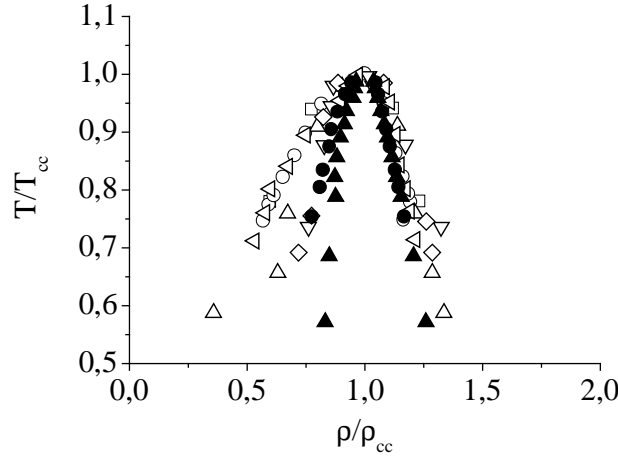


FIG. 2.18 – Diagrammes d'hystérésis en unités réduites (cf. text) Comparaison pour différents fluides polaires ou non polaires dans des solides mésoporeux ordonnés ou désordonnés : (\square) Ar/MCM 41 [44], (\circ) CO₂/Vycor [55], (\triangleleft) Xe/Vycor [55], (\triangle) Ar/Vycor (Simulations Monte Carlo [54], (∇) SF₆/SiO₂-H1 [58], (\diamond) SF₆/SiO₂-SE [58], (\bullet) Modèle CDP Ar, (\blacktriangle) Modèle CDP N₂.

Le modèle développé par Celestini, Denoyel et Pellenq (CDP) constitue un outil simple permettant, pour un temps de calcul réduit, de rendre compte des phénomènes d'adsorption et de condensation dans des mésopores de géométrie cylindrique. En particulier, ce modèle prédit raisonnablement les pressions de condensation et d'évaporation (supposée correspondre à l'équilibre thermodynamique) observées pour différents matériaux MCM 41. Enfin, un autre intérêt de ce modèle est qu'il rend compte (phénoménologiquement) de la criticalité du phénomène de condensation capillaire dans les milieux mésoporeux.

2.2.4 Théorie des fluides inhomogènes pour la condensation capillaire

En considérant le volume de la phase adsorbée et en tenant compte des interactions adsorbat/substrat, le modèle que nous venons de considérer constitue une introduction à la théorie de la fonctionnelle de densité. La théorie de la fonctionnelle de densité a permis de clarifier pour des géométries de pores simples (cylindre, fente) l'origine de la boucle d'hystérésis observée dans les isothermes d'adsorption expérimentales [59]. Les grandeurs physiques thermodynamiques sont des valeurs moyennes définies pour l'ensemble d'une phase dont une dimension (au moins) est infinie. Lorsque l'on s'intéresse à des phénomènes mésoscopiques, tel que l'adsorption de gaz dans un milieu mésoporeux, la théorie doit reposer sur une description réaliste des inhomogénéités du fluide confiné. Ceci constitue l'objet de la théorie de la fonctionnelle de densité et des calculs de gaz sur réseau.

Considérons un milieu poreux dans lequel est adsorbé un fluide coexistant avec un réservoir infini de gaz qui impose son potentiel chimique μ et sa température T . Pour un fluide adsorbé *homogène*, l'équilibre thermodynamique correspond à un minimum de la fonction grand potentiel :

$$\Omega(\mu, V, T) = F(\mu, V, T) - \mu N \quad (2.108)$$

où V est le volume du système et N le nombre d'atomes adsorbés.

L'expression proposée a pour variable le nombre total de particules de la phase adsorbée sans tenir compte d'éventuelles inhomogénéités du fluide. La grandeur centrale dans la théorie de la fonctionnelle de densité n'est pas la variable N , mais le profil de densité $\rho(\mathbf{r})$ des atomes constituant la phase adsorbée. La fonctionnelle du grand potentiel Ω s'écrit alors [60] :

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] - \int_V d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \mu \quad (2.109)$$

Le premier terme de l'expression (2.109) est l'énergie libre du fluide adsorbé. Le deuxième terme correspond à l'enthalpie libre, μ étant le potentiel chimique du réservoir de gaz. La partie attractive des interactions adsorbat/adsorbat est généralement traitée par une approche de champ moyen [59]. L'énergie libre du fluide peut être écrite comme la somme de trois contributions [61] :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = F_{rep}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int_V d\mathbf{r} \int_V d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') w(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + \int_V d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \quad (2.110)$$

Les deux premiers termes de l'expression (2.110) représentent l'énergie intrinsèque du fluide et sont respectivement les contributions répulsive $u(\mathbf{r})$ [62] et attractive $w(\mathbf{r})$ de

l'interaction entre particules du fluide. Le dernier terme décrit l'interaction $v(\mathbf{r})$ entre un atome adsorbé et les atomes du substrat.

Il existe plusieurs niveaux de description des inhomogénéités du fluide. Une première approximation, dite fonctionnelle de densité *locale*², consiste à considérer qu'une particule située à une position \mathbf{r} n'interagit qu'avec les particules dans un rayon donné par l'interaction [61]. Si cette longueur d'interaction est inférieure à la longueur caractéristique de variation de la densité $\rho(\mathbf{r})$, alors le système peut être divisé en éléments de volume, centrés en \mathbf{r} , de densité constante $\rho = \rho(\mathbf{r})$. La partie répulsive est alors donnée par l'équation :

$$F_{rep}[\rho(\mathbf{r})] = \int_{\mathbf{v}} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}) \quad (2.111)$$

où la densité $\rho(\mathbf{r})$ est remplacée par la densité locale ρ .

Dû aux effets de volume exclu qu'introduit le potentiel de type sphères dures, les fonctionnelles calculées dans le cadre de cette approximation omettent les corrélations à courte portée du fluide [45]. En particulier, les profils de densités ne reproduisent pas les oscillations de densité d'un fluide adsorbé à proximité d'une surface plane. L'approximation locale donne néanmoins de bons résultats dans le cas de phénomènes de surface mettant en jeu des interactions adsorbat/substrat plutôt faibles. Une autre alternative au calcul de la partie répulsive de la fonctionnelle de l'énergie libre consiste à introduire la non localité à l'aide d'une densité $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ "lissée"³ en chaque point \mathbf{r} de l'espace. La densité $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ est équivalente à une densité moyenne autour d'un point \mathbf{r} sur un volume qui s'étend sur une distance de l'ordre de la portée de l'interaction [63]. La densité lissée est une moyenne pondérée par une fonction $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ de la densité réelle $\rho(\mathbf{r})$ et peut être définie par la forme intégrale [64] :

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2.112)$$

C'est le choix de la fonction "poids" $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ qui fixe alors la finesse de la description des inhomogénéités du fluide confiné [65] [66]. La densité $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ ainsi déterminée ne présente plus les pics étroits qui caractérisent la densité $\rho(\mathbf{r})$ définie dans l'approximation locale. La partie répulsive de l'énergie libre du fluide est alors calculée *via* l'expression (2.111) en remplaçant la densité locale $\rho(\mathbf{r})$ par la densité lissée $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$.

L'équilibre thermodynamique correspond au profil de densité $\rho(\mathbf{r})$ pour lequel la fonctionnelle du grand potentiel $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$ est minimale :

$$\frac{\delta \Omega[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0 \quad (2.113)$$

² *Local Density Approximation* en anglais.

³ *Smooth Density Approximation* en anglais

2.2 Condensation capillaire dans un mésopore

La minimisation d'un potentiel thermodynamique classique s'effectue par rapport à un ensemble continu des variables qui définissent l'état du système. Dans le cas de la théorie de la fonctionnelle de densité, la minimisation (2.113) s'effectue par rapport à un ensemble de fonctions $\rho(\mathbf{r})$. La théorie de la fonctionnelle de densité permet de calculer une isotherme d'adsorption en déterminant pour chaque pression le profil de densité de moindre grand potentiel. La figure 2.19 présente l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K obtenue pour un pore cylindrique de diamètre 6,97 nm (infiniment long) par calcul de la fonctionnelle de densité (approximation non locale) [67]. Les paliers de quantités adsorbées obtenus au cours de l'adsorption correspondent à la mise en couche de l'adsorbat et ne sont observés expérimentalement que pour des matériaux présentant des surfaces homogènes comme le graphite exfolié (pour des substrats dont la surface est amorphe, de telles "marches" ne sont pas observées). Cette propriété des isothermes théoriques est due à la modélisation du substrat en cylindre lisse sans structure atomique qui néglige donc l'hétérogénéité de la surface adsorbante. L'isotherme d'adsorption calculée reproduit cependant l'allure générale des isothermes obtenues expérimentalement. Les calculs de fonctionnelle de densité permettent de déterminer trois points caractéristiques des cycles adsorption/désorption : la pression d'équilibre thermodynamique P_{eq} (au centre), le point de condensation P_c (à droite) et le point de désorption P_d (à gauche). La théorie de la fonctionnelle de densité a permis de montrer que le phénomène de condensation capillaire est une transition de phase du premier ordre à laquelle sont associés des états métastables de basse (adsorption) et de haute (désorption) densités [59]. Cette description propose que l'irréversibilité du phénomène de condensation capillaire est une propriété d'un fluide confiné dans un pore unique et identifie la boucle d'hystérésis à une boucle de Van der Waals du fluide confiné.

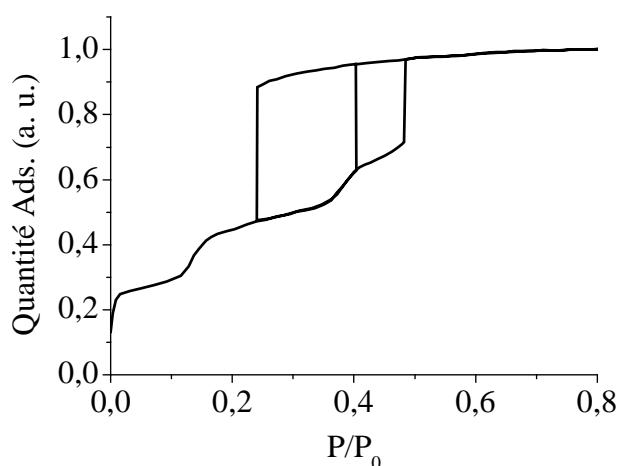


FIG. 2.19 – Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K dans un pore cylindrique infiniment long de rayon $R_0 = 6,35 \text{ nm}$ (Théorie de la fonctionnelle de densité - Approximation non locale). D'après [67].

Pour des pores de longueur infinie, la pression de désorption calculée se situe à une pression très basse qui correspond à la limite de métastabilité (pression spinodale) du fluide étudié. Dans le cas de l'azote et pour des pores d'un diamètre supérieur à 5 nm, la décomposition spinodale a lieu à la même valeur que pour la phase homogène tridimensionnelle. Pour des pores d'un diamètre inférieur à cette dimension, on observe un déplacement de cette pression spinodale vers les plus basses pressions [69]. Ce résultat s'explique par l'absence (pores infinis) au cours de la désorption d'une interface entre le gaz et le liquide physique. Cette absence d'une zone de nucléation de la phase gazeuse autorise le liquide occupant le pore à persister jusqu'à la pression en dessous de laquelle l'état liquide n'existe plus. Les calculs de gaz sur réseau, dont nous allons décrire le principe, ont permis de confirmer cette interprétation en montrant que la désorption, dans le cas de pores fentes de taille finie, se produit à la pression d'équilibre thermodynamique [70].

Les calculs de fonctionnelle de densité menés dans des pores indépendants de différentes tailles par Ball *et al.* [68] montrent que la boucle d'hystérésis attendue, en supposant la désorption à l'équilibre thermodynamique, est de forme plutôt symétrique (figure 2.20).

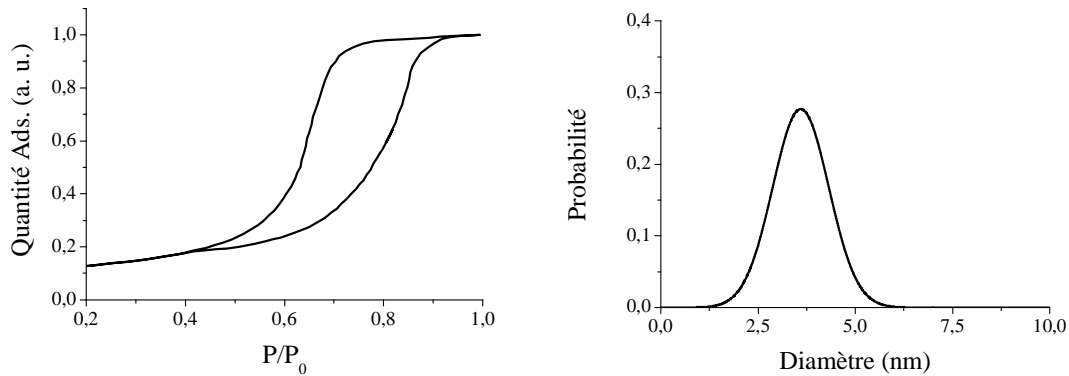


FIG. 2.20 – (a) Isotherme d'adsorption de Xenon à 147 K obtenue par calculs de fonctionnelle de densité pour une assemblée de pores indépendants ouverts aux deux extrémités. (b) Les auteurs ont utilisé une distribution gaussienne de diamètres de pore centrée en $D = 7,2 \text{ nm} \pm 1,5 \text{ nm}$. D'après [68].

A l'instar de la théorie de la fonctionnelle de densité, les calculs de gaz sur réseau permettent aussi de décrire les inhomogénéités d'un système lorsqu'on considère des phénomènes à l'échelle mésoscopique. Alors que la résolution de l'équation (2.113) pour des systèmes dont la description fait intervenir plus de deux variables (symétrie non cylindrique, pore non infini, ...) se révèle souvent impossible, les calculs de gaz sur réseau permettent d'envisager des géométries de pore quelconques [71][72]. Soit un réseau tridimensionnel constitué de N^3 sites. Chaque site, repéré par le couple d'indice (i, j, k) , peut être au plus occupé par un atome ou une molécule adsorbé. Nous considérons pour simplifier que seules les atomes adsorbés sur des sites plus proches voisins interagissent,

2.2 Condensation capillaire dans un mésopore

l'énergie associée étant ε . Le système peut être décrit par le Halmitonien suivant [73] :

$$H(\{\eta_{i,j,k}\}) = -\varepsilon \sum_{\langle ijk,i'j'k' \rangle} \eta_{ijk} \eta_{i'j'k'} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N U(i,j,k) \eta_{ijk} \quad (2.114)$$

où η_{ijk} vaut 1 si le site i, j, k est occupé, 0 si le site est vacant. $U(i, j, k)$ est le potentiel ressenti par un atome adsorbé au site i, j, k . Le potentiel chimique d'un gaz, à la température T , sur un réseau cubique homogène est [70] :

$$\mu = k_B T \ln \left(\frac{n}{1-n} \right) - 6\varepsilon n \quad (2.115)$$

où n est l'occupation moyenne des sites et k_B la constante de Boltzmann. Dans le cadre d'une approximation de champ moyen, le grand potentiel s'écrit [74] :

$$\Omega(\{\bar{n}_{i,j,k}\}) = k_B T \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \left[\bar{n}_{i,j,k} \ln(\bar{n}_{i,j,k}) + (1 - \bar{n}_{i,j,k}) \ln(\bar{n}_{i,j,k}) \right] \quad (2.116)$$

$$- \varepsilon \sum_{\langle ijk,i'j'k' \rangle} \bar{n}_{i,j,k} \bar{n}_{i',j',k'} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \left[U(i,j,k) - \mu \right] \bar{n}_{i,j,k}$$

où $\bar{n}_{i,j,k}$ est l'occupation moyenne du site i, j, k .

Les configurations $\bar{n}_{i,j,k}$ correspondant à l'équilibre thermodynamique sont celles pour lesquelles le grand potentiel $\Omega(\{\bar{n}_{i,j,k}\})$ est minimal :

$$\frac{\delta \Omega(\{\bar{n}_{i,j,k}\})}{\delta \bar{n}_{i,j,k}} = 0 \quad (2.117)$$

Le grand potentiel défini par l'expression (2.116) est une fonction de plusieurs variables (fonctionnelle discrétisée) dont la minimisation s'effectue par rapport un ensemble de valeurs $\{\eta_{i,j,k}\}$. La figure 2.21 présente l'isotherme d'adsorption calculée (gaz sur réseau) par Marconi *et al.* pour un pore fente de longueur finie. L'isotherme d'adsorption calculée pour le pore de longueur infinie présente une boucle d'hystérésis large dont la branche de désorption est situé à la pression spinodale du fluide. Au cours du processus d'adsorption, la quantité adsorbée croît jusqu'à une pression où le film devient instable. Le résultat obtenu pour un pore fente de même largeur (18σ) mais de longueur finie est également présentée sur la figure 2.21. Le processus d'adsorption est similaire à celui observé pour le pore de longueur infinie. En revanche, la désorption se situe à une pression sensiblement plus haute que dans le cas du pore de longueur infinie et correspond à la pression d'équilibre thermodynamique.

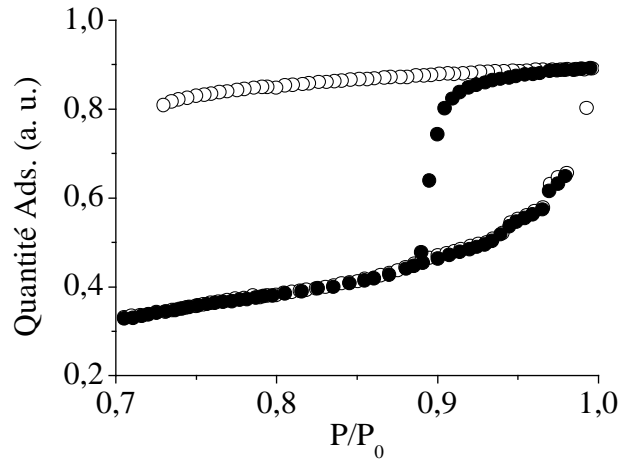


FIG. 2.21 – Isothermes d'adsorption pour un pore fente de longueur infinie (\circ) et un pore fente identique de longueur finie (\bullet). D'après [70].

Les calculs de gaz sur réseau et la théorie de la fonctionnelle de densité donnent des résultats similaires. La condensation/évaporation du fluide confiné est décrite comme une transition de phase du premier ordre analogue à la transition gaz/liquide tridimensionnelle. L'irréversibilité de la transition est attribuée à l'existence d'états métastables définis par une boucle de Van der Waals du fluide. Les calculs réalisés dans des pores cylindriques montrent que l'équation de Kelvin, corrigée de l'épaisseur du film adsorbé (modèle de Cohan) décrit correctement la pression de condensation pour des pores d'un diamètre supérieure à 8,0 nm [75]. L'abaissement de la température critique de la transition gaz/liquide dans un mésopore est aussi prédit par les calculs de fonctionnelles de densité. Si une description de champ moyen utilisée dans l'ensemble de ces théories ne permet pas de valider quantitativement la relation empirique (2.103) observée par Morishige, nous avons vu néanmoins que l'expression (2.102) proposée par Evans prédit qualitativement le comportement de la température critique en fonction de la taille du pore.

2.3 Caractérisation d'un milieu poreux par adsorption isotherme de gaz

L'ensemble des modèles présentés au cours des paragraphes précédents fournissent un cadre d'interprétation des isothermes d'adsorption obtenues expérimentalement. De nombreuses méthodes reposant sur ces modèles permettent de caractériser par adsorption isotherme de gaz les solides poreux. L'objet du paragraphe suivant est de présenter et d'illustrer ces différentes méthodes.

2.3.1 Mesure expérimentale de la quantité adsorbée

Lorsqu'un solide est mis en contact, dans un volume clos, avec une certaine pression de gaz, on observe l'augmentation de la masse du solide accompagnée d'une diminution de la pression du gaz. Cette augmentation de masse, qui est proportionnelle à la quantité de gaz adsorbée, dépend de la température T , de la pression du gaz P et de la nature chimique du couple solide/gaz. La quantité d'atomes adsorbés à la surface du solide s'écrit donc :

$$N_{ads} = f(T, P, gaz, solide) \quad (2.118)$$

Pour un gaz et un solide donnés maintenus à température constante, l'expression (2.118) devient :

$$N_{ads} = f(P)_T \quad (2.119)$$

Si la température est inférieure à la température critique du gaz, cette quantité adsorbée peut être réécrite sous la forme :

$$N_{ads} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_T \quad (2.120)$$

où P_0 est la pression de vapeur saturante du gaz à la température T .

Les expressions (2.119) et (2.120) représentent une isotherme d'adsorption i.e. la quantité de gaz adsorbée, à une température donnée, en fonction de la pression de gaz.

La masse de l'adsorbant, la pression du gaz et le flux de gaz sont les trois propriétés physiques du système qui peuvent être utilisées pour déterminer la quantité de gaz adsorbée [4]. Dans le cadre de cette thèse, les isothermes d'adsorption ont été déterminées par la méthode manométrique discontinue à l'aide d'un appareil commercial Micromeritics (ASAP 2010). Cette méthode repose sur la mesure, à température fixée, de la pression de gaz dans un volume calibré et constant.

La figure 2.22 présente un schéma du dispositif expérimental. Le volume (V_1) dit de "dosage" est situé entre les trois vannes connectant les tubes et le capteur de pression. La partie inférieure du dispositif est divisée en deux sous volumes : l'un (V_2) situé entre la vanne et le cryostat est à température ambiante T_R , l'autre (V_3) dans lequel se trouve l'échantillon, est maintenu à la température T à laquelle on souhaite mesurer l'isotherme d'adsorption. Les différents volumes V_1 , V_2 et V_3 sont déterminées par des mesures manométriques d'hélium à différentes températures.

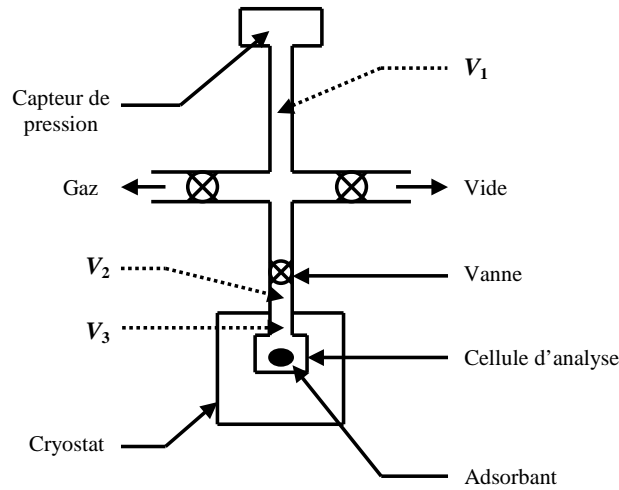


FIG. 2.22 – Schéma d'un dispositif expérimental d'adsorption de gaz par manométrie discontinue. D'après [4].

La détermination de la quantité adsorbée se fait de la manière suivante : on introduit une “dose” de gaz dans le volume de dosage V_1 qui se trouve à la température ambiante. La mesure de la pression P^i régnant dans cette partie permet de déterminer *via* l'équation des gaz parfaits la quantité de gaz N_i contenue dans cette dose. La vanne qui isole l'échantillon est alors ouverte et après une rapide détente du gaz, on observe que la pression de gaz continue de décroître. Cette diminution du nombre de molécules de gaz traduit l'adsorption sur la surface du solide. Lorsque l'équilibre est atteint, la pression finale P^f de gaz régnant dans l'ensemble du système indique le nombre de molécules non adsorbées N^f . La différence entre les pressions P^i et P^f est donc une mesure de la quantité adsorbée par le solide lorsque la pression du gaz régnant dans l'enceinte est P^f . Afin d'obtenir un ensemble de points $\{P, N\}$ et tracer une isotherme d'adsorption, on répète cette opération, la pression P étant la mesure de P^f . La mesure des quantités adsorbées au cours de la désorption s'effectue, quant à elle, en introduisant une quantité de gaz dans la cellule de dosage telle que la pression y soit inférieure à la pression régnant dans la partie contenant l'échantillon (V_2 et V_3). La description détaillée de la procédure expérimentale permettant de déterminer une isotherme d'adsorption est présentée en annexe à la fin de ce chapitre. Les conditions d'équilibres thermique, mécanique (pressions) de la mesure seront aussi discutées.

La figure 2.23 présente l'isotherme d'adsorption d'azote obtenue à 77 K pour un échantillon SBA - 15 par la méthode volumétrique discontinue. Le diamètre des pores ($D = 6,5 \text{ nm}$) a pu être estimé à partir de spectres de diffusion de neutrons aux petits angles et du volume poreux total déterminé par adsorption de gaz [76]. Le cycle adsorption/désorption présente une boucle d'hystérésis de forme symétrique (type H1). On observe la condensation du fluide au sein des pores pour des pressions autour de $0,7 P_0$ alors que la désorption se situe, à des pressions plus basses, autour de $0,6 P_0$. La non

2.3 Caractérisation d'un milieu poreux par adsorption isotherme de gaz

verticalité des processus de condensation/évaporation provient de la dispersion en tailles de pore de l'échantillon (relativement faible dans le cas des matériaux SBA - 15).

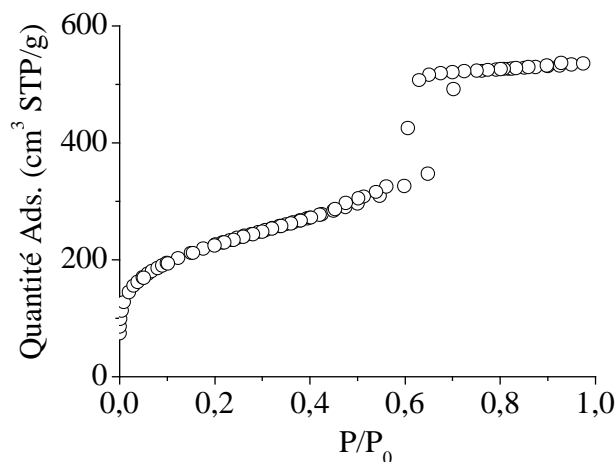


FIG. 2.23 – Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K dans un échantillon SBA - 15.

2.3.2 Estimation de la surface d'adsorption

Le modèle Brunauer, Emmett et Teller que nous avons présenté au cours de ce chapitre (paragraphe 1) permet d'exprimer le nombre moyen d'atomes adsorbés à la surface d'un solide :

$$N = \frac{N_0 C \frac{P}{P_0}}{(1 - \frac{P}{P_0})(1 + C - \frac{P}{P_0})} \quad (2.121)$$

L'expression de la quantité adsorbée (2.121) peut être réécrite sous la forme :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{N(1 - \frac{P}{P_0})} = \frac{1}{CN_0} + \frac{C - 1}{CN_0} \frac{P}{P_0} \quad (2.122)$$

Le modèle BET prédit un comportement linéaire du terme de gauche en fonction de la pression. La droite "BET" ainsi obtenue permet d'estimer la capacité monocouche⁴ de l'échantillon N_0 et le facteur C qui est relié à la différence $\varepsilon_0 - \varepsilon$ qui sont respectivement les énergies de liaison d'un atome adsorbé sur le substrat et d'un atome adsorbé sur un site déjà occupé. Ces grandeurs, exprimées en fonction de la pente A et de l'ordonnée à l'origine Y_0 de la droite, sont :

⁴Nombre d'atomes nécessaire pour recouvrir la surface de l'échantillon d'une monocouche.

$$N_0 = \frac{1}{A + Y_0} \quad C = \frac{A + Y_0}{Y_0} \quad (2.123)$$

La capacité monocouche peut être traduite en une surface de l'échantillon en multipliant le nombre de sites N_0 par la surface occupée par un atome adsorbé a_m . Cette surface "atomique" est en général calculée à partir de la densité ρ de la phase liquide tridimensionnelle. On suppose que l'arrangement des atomes adsorbés est identique à celui que l'on définirait si l'on plaçait une surface fictive au sein du liquide tridimensionnel sans perturber les atomes. La surface occupée par un atome est alors donnée par la formule :

$$a_m = f \left(\frac{M}{\rho} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.124)$$

où f est un le facteur de compacité de l'arrangement atomique (1.091 pour un arrangement où chaque atome possède 12 voisins). La surface a_m ainsi définie vaut 0.162 nm^2 pour l'azote à 77 K et 0.138 nm^2 pour l'argon à 87 K.

Une des hypothèses du modèle proposé par Brunauer *et al.* est l'absence d'interaction entre atomes adsorbés sur des sites voisins. Cette hypothèse est incompatible avec le choix de la surface occupée par un atome qui vient d'être présenté puisque l'utilisation de la densité liquide pour déterminer cette constante a_m suppose l'existence d'interactions responsables de la cohérence des atomes de la phase liquide.

La figure 2.24 présente la droite BET correspondant à l'isotherme d'adsorption (figure 2.23). En accord avec les prédictions du modèle, la courbe obtenue (en considérant les points expérimentaux situés compris entre 0,05 et 0,3 P_0 selon les recommandations de l'IUPAC [6]) présente bien un comportement linéaire. La surface spécifique extraite à partir de la droite BET ($775 \text{ m}^2/\text{g}$) surestime la valeur obtenue $S = 497 \text{ m}^2/\text{g}$ en considérant le volume poreux V et la taille des pores D (monodisperse) :

$$S = \frac{4V}{D} \quad (2.125)$$

Une partie de cet écart entre les deux estimations de la surface peut a priori s'expliquer par la présence de canaux transverses qui connectent les pores des échantillons SBA-15 (chapitre 1, paragraphe 6). Ces connections, dont la surface n'est pas prise en compte dans la détermination à partir du volume poreux, augmentent significativement la surface totale de l'échantillon.

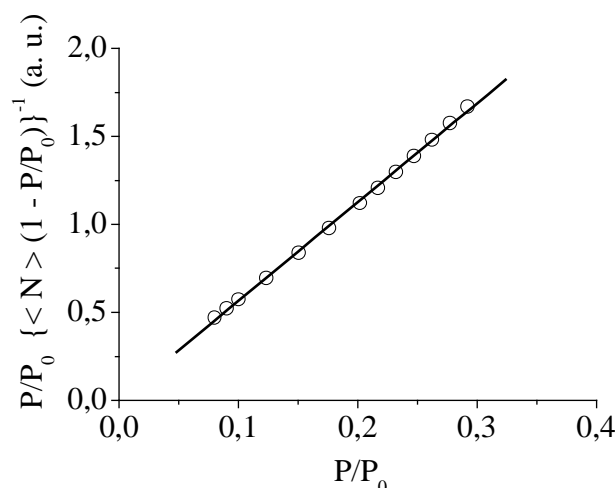


FIG. 2.24 – Droite BET obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K dans un échantillon SBA - 15 (figure 2.23).

2.3.3 Estimation de la distribution de tailles de pore

Le modèle de Cohan fournit une interprétation des isothermes d'adsorption réalisées au sein de matrices mésoporeuses. Barrett Joyner Halenda ont développé une méthode permettant d'extraire d'une isotherme d'adsorption la distribution de tailles de pore de l'échantillon [77] à partir des pressions de condensation et d'évaporation proposée par Cohan (pores ouverts aux deux extrémités) :

$$\ln \left(\frac{P_g}{P_0} \right) = -\frac{2\gamma}{k_B T \Delta \rho} \frac{1}{R_0 - t(P)} \quad \ln \left(\frac{P_g}{P_0} \right) = -\frac{\gamma}{k_B T \Delta \rho} \frac{1}{R_0 - t(P)} \quad (2.126)$$

Soit un échantillon mésoporeux constitué d'une assemblée de pores cylindriques d'une longueur L identique. Le matériau possède M tailles de pores d'un rayon R_i dont la population est N_i ($i = 1, \dots, M$). L'isotherme d'adsorption réalisée au sein de cet échantillon est définie par les volumes adsorbés V_i lorsque la pression de gaz régnant dans la cellule d'analyse est P_i . Soit t_i l'épaisseur du film adsorbé sur la paroi des pores à la pression P_i . Cette épaisseur est supposée indépendante de la taille du pore. Selon que l'analyse porte sur la branche d'adsorption ou de désorption, la condensation ou l'évaporation dans le pore de rayon R_i se produit à une pression P_i donnée par l'équation de Cohan correspondante.

La quantité adsorbée V_i correspond à la condensation du fluide au sein des pores d'un rayon R_k tel que $k \leq i$ et à l'adsorption d'un film d'épaisseur t_i sur la paroi des pores non remplis :

$$V_i = \sum_{k=1}^i \pi L N_k R_k^2 + \sum_{k=i+1}^M \pi L N_k \left\{ R_k^2 - (R_k - t_i)^2 \right\} \quad (2.127)$$

En introduisant le volume poreux de l'échantillon V_0 , l'expression (2.127) se réécrit :

$$V_i = V_0 - \sum_{k=i+1}^M \pi L N_k (R_k - t_i)^2 \quad V_0 = \sum_{k=1}^M \pi L N_k R_k^2 \quad (2.128)$$

Soit ΔV_i l'incrément de quantité adsorbée lorsque la pression du gaz est augmentée de P_{i-1} à P_i :

$$\Delta V_i = \sum_{k=1}^M \pi L N_k (R_k - t_{i-1})^2 - \sum_{k=i+1}^M \pi L N_k (R_k - t_i)^2 \quad (2.129)$$

On définit le volume cumulatif à l'étape i , V_i^{cum} , comme la somme des incréments de quantité adsorbée de la pression P_{i-1} jusqu'à la pression de vapeur saturante P_0 :

$$V_i^{cum} = \sum_{k=i}^M \Delta V_k \quad (2.130)$$

En vertu de l'expression (2.129), l'expression de V_i^{cum} est :

$$V_i^{cum} = \sum_{k=i}^M \pi L N_k (R_k - t_{i-1})^2 \quad (2.131)$$

En passant à la limite continue ($N_i \rightarrow N(R)dR$), la définition du volume cumulé V_i^{cum} devient :

$$V_R^{cum} = \int_{\infty}^R \pi L N(R') \left(R' - t(R) \right)^2 dR' \quad (2.132)$$

où $t(R)$ est l'épaisseur du film adsorbé à la pression de condensation P des pores de rayon R .

2.3 Caractérisation d'un milieu poreux par adsorption isotherme de gaz

La figure 2.25 montre le volume cumulé déterminé à partir de l'isotherme d'adsorption obtenue pour l'azote à 77 K dans l'échantillon SBA-15 (figure 2.23).

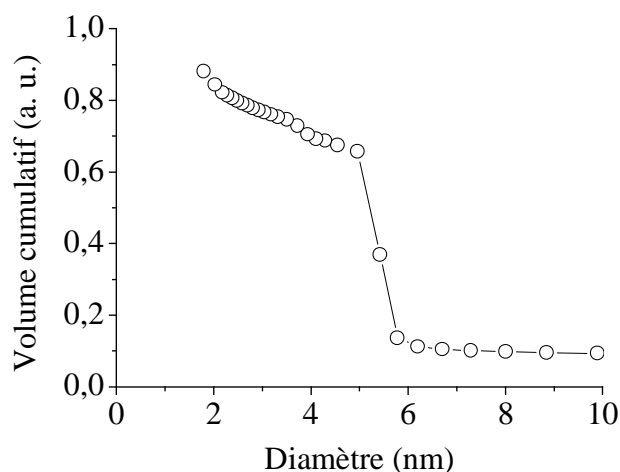


FIG. 2.25 – Volume cumulé correspondant à l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K dans un échantillon SBA - 15 (figure 2.23).

La distribution de tailles de pore $N(R)$ peut être obtenue en dérivant l'expression intégrale (2.132) :

$$N(R) = \frac{1}{\left(R - t(R)\right)^2} \frac{dV^{cum}(R)}{dR} \quad (2.133)$$

A l'instar du modèle de Cohan, la procédure développée par Barrett *et al.*, dite BJH, requiert l'introduction de données $t(P)$ "externes" pour pouvoir être utilisée. La figure 2.26 présente la fonction $t(P)$, qui permet de décrire l'adsorption sur un substrat non poreux et qui est couramment utilisée pour déterminer la distribution de tailles de pore, à l'aide de la procédure BJH, à partir de données expérimentales d'adsorption. Les valeurs $t(P)$ sont déterminées à l'aide de la théorie Frenkel-Halsey-Hill (équation (2.36)) en utilisant les paramètres suivants :

$$\alpha = 5, n = 3, \quad t(P/P_0) = 0,354 \left\{ \frac{-5}{\ln P/P_0} \right\}^{1/3} \quad (2.134)$$

La figure 2.27 présente les distributions obtenues par l'application de la procédure BJH aux branches d'adsorption et de désorption de l'isotherme d'adsorption montrée sur la figure 2.23. La similarité des largeurs des deux distributions obtenues s'explique par le parallélisme des branches d'adsorption et de désorption de l'isotherme expérimentale. Dans le cas d'échantillons désordonnés (vycor, verre poreux) la dissymétrie des boucles d'hystérésis conduit à une distribution extraite de la branche de désorption plus étroite

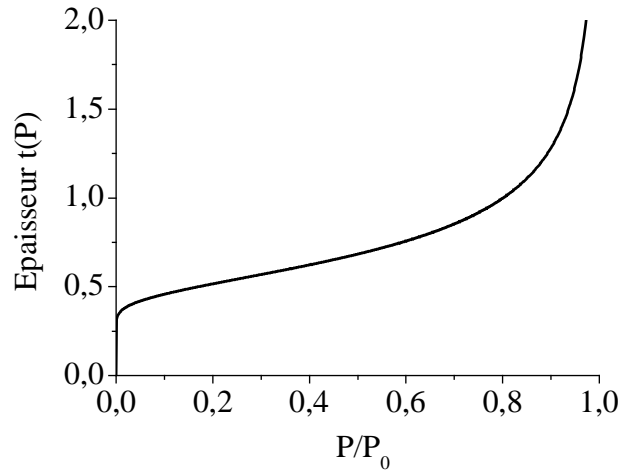


FIG. 2.26 – Epaisseur du film adsorbé d'azote à 77 K décrite par l'équation Frenkel-Halsey-Hill (2.36) pour un substrat plan.

que la distribution extraite de la branche d'adsorption. La valeur moyenne de la distribution obtenue à partir de la branche de désorption est plus élevée que la valeur moyenne de la distribution extraite du processus d'adsorption. Même si la branche d'adsorption se situe, évidemment, à des pressions supérieures aux pressions de désorption l'utilisation des deux équations (2.126) du modèle de Cohan explique ce résultat.

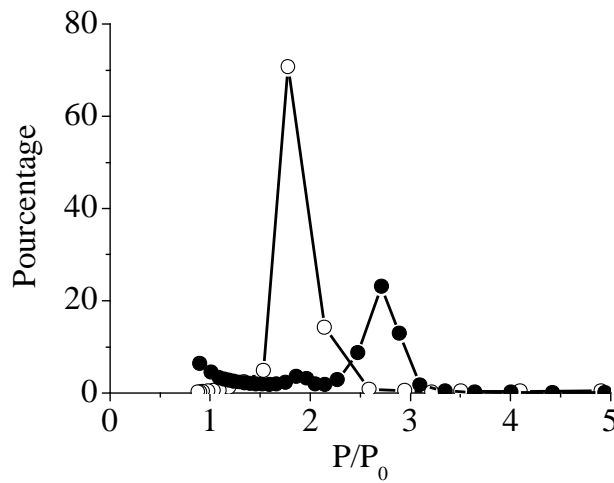


FIG. 2.27 – Distributions de tailles de pore extraites par la procédure BJH à l'adsorption (○) et à la désorption (●) de l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K dans un échantillon SBA - 15 (figure 2.23).

Annexe A :

Principe expérimental de la mesure d'une quantité adsorbée

Cette annexe a pour but de décrire en détail le principe de mesure d'une quantité adsorbée. La méthode en question est dite méthode volumétrique discontinue. L'idée est de préparer un dispositif expérimental contenant deux volumes séparés par une vanne. Le premier volume V_1 est à température ambiante et relié à un capteur de pressions. Le deuxième volume peut être décomposé en deux sous-volumes, le volume V_2 qui est aussi à température ambiante et le volume V_3 , à la température de l'expérience qui contient l'échantillon poreux.

Dispositif expérimental

Le principe de la mesure consiste à utiliser le volume V_1 pour préparer une dose de gaz que l'on va ensuite détendre en ouvrant la vanne qui communique avec les volumes V_2 et V_3 . Après équilibre, la mesure de la quantité de gaz restante dans l'ensemble du dispositif permet de déterminer la quantité de gaz adsorbée au sein de l'échantillon. En répétant cette opération, on peut alors construire, point par point, une isotherme d'adsorption i.e. la courbe donnant la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression de gaz à une température constante. Pour effectuer un relevé des points de désorption, le principe consiste à introduire dans le volume V_1 une dose de gaz dont la pression, avant détente, est inférieure à la pression régnant dans la partie contenant l'échantillon.

La $k^{\text{ème}}$ dose contenue dans le volume V_1 avant détente sur l'échantillon contient un nombre N_k de molécules relié à la pression P^i par la loi des gaz parfaits :

$$N_k = \frac{P_k^i V_1}{k_B T_R} \quad (2.135)$$

Avant ouverture de la vanne qui sépare l'échantillon du volume de dosage, le nombre de molécules N_k^i sous phase gazeuse dans l'ensemble du dispositif est :

$$N_k^i = N_k + N_{r,k-1} \quad (2.136)$$

où $N_{r,k-1}$ est le nombre de molécules de gaz restant de l'étape précédente dans les volumes V_2 et V_3 .

Lorsque l'équilibre est atteint, le nombre de molécules restant sous phase gazeuse est la somme des contributions des trois volumes, soit :

$$N_k^f = N_{V_1,k}^f + N_{V_2,k}^f + N_{V_3,k}^f \quad (2.137)$$

Les deux premières contributions sont reliées à la pression finale d'équilibre P_k^f via l'équation des gaz parfait :

$$N_{V_1,k}^f = \frac{P_k^f V_1}{k_B T_R} \quad N_{V_2,k}^f = \frac{P_k^f V_2}{k_B T_R} \quad (2.138)$$

Le volume V_3 étant à la température froide T , il est nécessaire de tenir compte de la non idéalité du gaz. La pression est alors corrigée de la manière suivante :

$$P_k^f = P_k^f + cP_k^{f2} \quad (2.139)$$

où la valeur c , caractéristique du gaz, peut être trouvée dans la littérature.

Le nombre $N_{V_3,k}^f$ est alors donnée par la loi des gaz parfaits dans laquelle on utilise la pression corrigée :

$$N_{V_3,k}^f = \frac{(P_k^f + cP_k^{f2})V_3}{k_B T} \quad (2.140)$$

La quantité adsorbée au cours de l'étape k $N_{ads,k}$ est donnée par la différence du nombre de molécules de gaz contenues dans l'ensemble du dispositif avant et après ouverture de la vanne :

$$N_{ads,k} = N_k^i - N_k^f \quad (2.141)$$

En utilisant les différentes égalités que nous venons d'écrire, la quantité adsorbée peut se réécrire :

$$N_{ads,k} = N_{r,k-1} + \frac{P_k^i V_1}{k_B T_R} - \frac{P_k^f V_1}{k_B T_R} - \frac{P_k^f V_2}{k_B T_R} - \frac{(P_k^f + cP_k^{f2})V_3}{k_B T} \quad (2.142)$$

Le nombre de molécules de gaz $N_{r,k-1}$ restant dans l'ensemble des volumes V_1 et V_2 après l'étape $k-1$ est donnée par la relation :

$$N_{r,k-1} = \frac{P_{k-1}^f V_2}{k_B T_R} + \frac{(P_{k-1}^f + cP_{k-1}^{f2})V_3}{k_B T} \quad (2.143)$$

En combinant les expressions (2.142) et (2.143), la quantité adsorbée au cours de l'étape k s'écrit :

$$N_{ads,k} = P_{k-1}^f \left\{ \frac{V_2}{k_B T_R} + \frac{V_3}{k_B T} \right\} + c \frac{P_{k-1}^{f2} V_3}{k_B T} + \quad (2.144)$$

$$(P_k^i - P_k^f) \frac{V_1}{k_B T_R} - P_k^f \left\{ \frac{V_2}{k_B T_R} + \frac{V_3}{k_B T} \right\} - c \frac{P_k^{f2} V_3}{k_B T}$$

La quantité adsorbée après l'étape $N_{ads,k}^*$ est donnée par la somme des quantités adsorbées au cours de chaque étape $j \{j = 1, \dots, k\}$:

$$N_{ads,k}^* = \sum_{j=1}^k N_{ads,k} \quad (2.145)$$

En utilisant cette expression, la relation (2.144) se simplifie et l'on obtient :

$$N_{ads,k}^* = \sum_{j=1}^k \left(P_j^i - P_j^f \right) \frac{V_1}{k_B T_R} - P_k^f \left\{ \frac{V_2}{k_B T_R} + \frac{V_3}{k_B T} \right\} - c \frac{P_k^{f2} V_3}{k_B T} \quad (2.146)$$

Les quantités adsorbées (nombre de molécules) sont généralement données en volume à température et pression standards (STP). Il s'agit d'exprimer le nombre de molécules adsorbées selon le volume qu'elles occuperaient à une pression $P_{STP} = 1 \text{ atm}$ et une température $T_{STP} = 0^\circ\text{C}$, soit :

$$V_{STP,k}^* = N_{ads,k}^* \frac{k_B T_{STP}}{P_{STP}} \quad (2.147)$$

La quantité adsorbée (2.146) s'écrit donc :

$$V_{STP,k}^* = \sum_{j=1}^k \left(P_j^i - P_j^f \right) \frac{V_1 T_{STP}}{P_{STP} T_R} - P_k^f \left\{ \frac{V_2}{T_R} + \frac{V_3}{T} \right\} \frac{T_{STP}}{P_{STP}} - c P_k^{f2} V_3 \frac{T_{STP}}{P_{STP} T} \quad (2.148)$$

Conditions d'équilibre

La constance de la température est assurée en plongeant la cellule d'analyse dans un bain d'azote liquide à 77 K ou dans un cryostat. Après introduction de la dose de gaz dans la cellule d'analyse, on observe une brusque diminution de la pression, mesurée par un capteur de pressions du côté du volume de dosage, due à la détente du gaz. L'adsorption de gaz se traduit ensuite par la diminution, moins rapide, de la pression régnant dans l'ensemble du dispositif. Les conditions d'équilibre sont atteintes lorsque la pression se stabilise et ne présente plus que des fluctuations autour de sa valeur moyenne (figure 2.28).

La pression est relevée par le capteur à tous les instants t_i . Le tableau de points P_i ainsi obtenu permet de redéfinir la valeur moyenne $\langle P_i \rangle$ à l'instant t_i et la variation

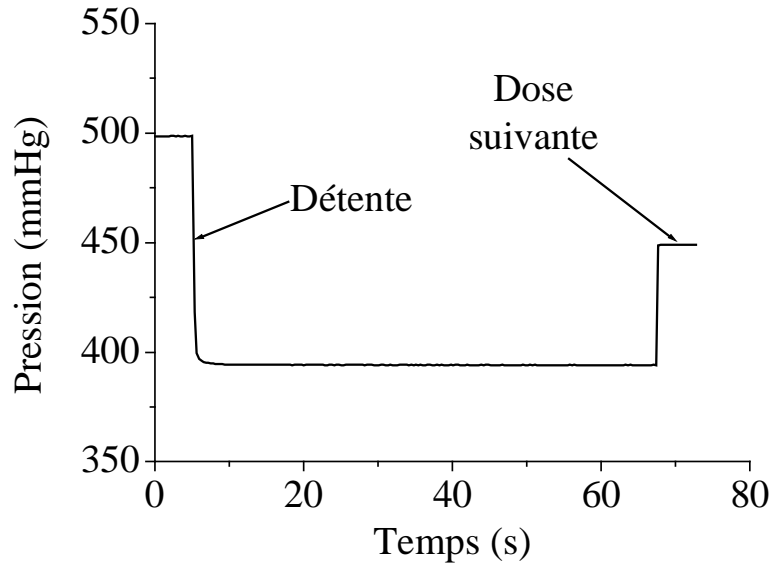


FIG. 2.28 – Evolution de la pression au cours d’une mesure d’adsorption isotherme au sein d’un échantillon de silicium poreux. La pression finale est $0,5 P_0$.

moyenne ΔP_i . Ces grandeurs sont calculées sur une fenêtre de 11 points par la méthode de convolution par des fonctions polynomiales de Savitzky-Golay [78] :

$$\langle P_i \rangle = \frac{1}{429} \{ -36(P_{i+5} + P_{i-5}) + 9(P_{i+4} + P_{i-4}) + 44(P_{i+3} + P_{i-3}) + 69(P_{i+2} + P_{i-2}) + 84(P_{i+1} + P_{i-1}) + 89P_i \} \quad (2.149)$$

$$\Delta P_i = \frac{1}{110} \{ 5(P_{i+5} - P_{i-5}) + 4(P_{i+4} - P_{i-4}) + 3(P_{i+3} - P_{i-3}) + 2(P_{i+2} - P_{i-2}) + (P_{i+1} - P_{i-1}) + 89P_i \} \quad (2.150)$$

On considère alors que l’équilibre est atteint lorsque les variations relatives de la valeur moyenne $\langle P_i \rangle$ sont inférieures à 0.01 %

$$\frac{\Delta P_i}{\langle P_i \rangle} \leq 0.01\% \quad (2.151)$$

Effusion thermique

Les mesures de quantités adsorbées, notamment à basses pressions, peuvent nécessiter de prendre en compte le phénomène d’effusion thermique⁵. Ce phénomène se produit lorsque deux parties d’un dispositif expérimental sont maintenues à des températures différentes et qu’elles sont connectées par un volume dans lequel le libre parcours moyen d’une molécule de gaz est du même ordre de grandeur (ou supérieur) que la dimension du

⁵ ‘Thermal transpiration’ en anglais.

tube. La différence de température entraîne une différence stationnaire des pressions de part et d'autre du tube. Ainsi, dans une expérience où la partie contenant l'échantillon est à une température de 77 K et le capteur de pression à une température de 300 K, la pression mesurée par le capteur peut être presque le double de la pression de gaz régnant au dessus de l'échantillon. Dans la plupart des dispositifs d'adsorption isotherme de gaz, cet effet est plus faible et dépend directement du libre parcours moyen des molécules de gaz et du diamètre du tube [4]. Takaishi *et al.* [79] ont proposé une équation empirique permettant de déterminer la correction à apporter :

$$\frac{P_\alpha}{P_\beta} = 1 + \frac{\sqrt{T_\alpha/T_\beta} - 1}{10^5 A X^2 + 10^2 B X + C\sqrt{X} + 1} \quad (2.152)$$

où A, B, C sont des constantes caractéristiques du gaz. L'indice α se référant à l'échantillon et l'indice β au capteur de pression, les pressions sont exprimées en *mbar* et les températures en kelvins. La variable X qui apparaît dans l'équation (2.152) est définie par :

$$X = \frac{1,5 P_\beta D}{T_\alpha + T_\beta} \quad (2.153)$$

où D (en *mm*) est le diamètre du tube qui connecte les deux régions.

Bibliographie

- [1] M. W. Cole et W. F. Saam, *Phys. Rev. Lett.*, **32**, 985 (1974). W. F. Saam et M. W. Cole, *Phys. Rev. B*, **11**, 1086 (1975).
- [2] B. V. Derjaguin et N. V. Churaev, *J. Colloid Interface Sci.*, **54**, 157 (1976).
- [3] S. J. Gregg et K. S. W. Sing, “*Adsorption, Surface area and Porosity*”, Academic Press, London (1982).
- [4] F. Rouquerol, J. Rouquerol et K. S. W. Sing, “*Adsorption by Powders and Porous Solids : Principles, Methodology and Applications*”, Academic Press, San Diego (1999).
- [5] H. Kayser, *Wied. Ann.*, **14**, 451 (1881).
- [6] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, P. A. Pierotti, J. Rouquerol et T. Siemieniewska *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
- [7] R. J-M. G. Pellenq, Thesis, Imperial College of Science, Technology and Medicine (University of London) (1994).
- [8] J. Fripiat, J. Chaussidon et A. Jelli, “*Chimie-Physique des Phénomènes de Surface*”, Masson et C^{ie}, Paris (1971).
- [9] J. W. Gibbs, *Collected Works of J. W. Gibbs*, Longmans and Green, New York (1928).
- [10] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, deuxième édition, Wiley, New York (1985).
- [11] N. Pottier, *Physique statistique hors d'équilibre : équation de Boltzmann, réponse linéaire*, Cours de l'école doctorale de Physique de Paris, [http ://www.lpthe.jussieu.fr/dea/Ecole.Doctorale](http://www.lpthe.jussieu.fr/dea/Ecole.Doctorale) (2000).
- [12] R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans et D. H. Everett, “*Surface Tension and Adsorption*”, English edition, Longmans, Green & Co Ltd (1966).
- [13] A. L. Myers, *AIChE Journal*, **48**(1), 145 (2002).
- [14] C. Létouart, F. Rouquerol, J. Rouquerol, *Journal de Chimie Physique*, **70** (3), 559 (1973).
- [15] G. D. Halsey, *J. Chem. Phys.*, **16**, 93 (1948).
- [16] T. L. Hill, *Adv. Catal.*, **4**, 211 (1952).
- [17] J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1946).

- [18] W. A. Steele, *The Interaction of Gases with Solid Surfaces*, Pergamon, Oxford (1974).
- [19] D. A. Payne, K. S. W. Sing et D. H. Turk *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 287 (1973).
- [20] F. S. Baker et K. S. W. Sing *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 605 (1976).
- [21] P. J. M. Carrot et K. S. W. Sing *Pure Appl. Chem.*, **61**, 1835 (1989).
- [22] S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
- [23] J. P. Coulomb, C. Martin, Y. Grillet, P. L. Llewellyn et G. André, “*Mesoporous molecular sieves 1998*”, eds. L. Bonneviot, F. Béland, C. Danumah, S. Giasson and S. Kaliaguine, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 117, Elsevier (1998).
- [24] M. C. Desjonquères et D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics*, Springer series in surface sciences, New York (1993).
- [25] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 2267 (1916). *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 2267 (1918).
- [26] W. T. Thomson (Lord Kelvin), *Phil. Mag.*, **42** (4), 448 (1871).
- [27] A. Zsigmondy, *Z. Anorg. Chem.*, **71**, 356 (1911).
- [28] A. G. Foster, *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 645 (1932).
- [29] L. H. Cohan, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 433 (1938).
- [30] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Deuxième édition, John Wiley & Sons, New York (1967).
- [31] T. Young, *Miscellaneous Works*, G. Peacock, éd. J. Murray, **I**, 418, Londres (1938).
- [32] P. S. Laplace, *Mécanique Celeste*, Supplément du livre **10** (1806).
- [33] B. C. Lippens et J. H. de Boer, *J. Catalysis*, **4**, 319 (1965).
- [34] H. C. Hamaker, *Physica* (Amsterdam), **4**, 1058 (1937).
- [35] A. de Keizer, T. Michalski et G. H. Findenegg, *Pure Appl. Chem.*, **63**, 1495 (1991).
- [36] T. Michalski, A. Benini et G. H. Findenegg, *Langmuir*, **7**, 185 (1991).
- [37] D. D. Awschalom, J. Warnock et M. W. Shafer, *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 1607 (1986).
- [38] G. H. Findenegg, S. Groß et T. Michalski, *Characterization of Porous Solids*, *Studies in Surface Science and Catalysis* **87** (Elsevier), Eds. J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K. S. W. Sing et K. K. Unger, 71 (1994).
- [39] F. Celestini, Thèse, Université de Nice-Sophia Antipolis (1995).
- [40] F. Celestini, *Physica Letters A*, **228**, 84 (1997).
- [41] R. J-M. Pellenq et R. P. O. Denoyel in *Fundamentals of Adsorption 7*, Eds. K. Kaneko, H. Kanoh et Y. Hanzawa, IK International Pub., p 352 (2002).
- [42] P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.*, **57**, 289 (1985).
- [43] R. C. Tolman, *J. Chem. Phys.*, **17**, 333 (1949).
- [44] K. Morishige, H. Fujii, M. Uga et D. Kinakawa, *Langmuir*, **13**, 3494 (1997).
- [45] R. Evans, U. Marini Bettolo Marconi et P. Tarazona, *J. Chem. Phys.*, **84** (4), 2376 (1986).

- [46] R. J-M. Pellenq et R. P. O. Denoyel, *en préparation* (2002).
- [47] R. Denoyel et R. J. M. Pellenq, *Langmuir*, **18**, 2710 (2002).
- [48] A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, M. Grün, F. Schüth et K. K. Unger, *J. Coll. and Interface Sci.*, **207**, 159 (1998).
- [49] M. Kruk et M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, **12**, 222 (2000).
- [50] M. Kruk, M. Jaroniec et A. Sayari, *Langmuir*, **13**, 6267 (1997).
- [51] M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo et C. H. Ko, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 292 (2000).
- [52] C. G. V. Burgess, D. H. Everett et S. Nuttall, *Pure Appl. Chem.*, **61**, 1845 (1989).
- [53] M. Thommes et G. H. Findenegg, *Langmuir*, **10**, 4270 (1994).
- [54] R. J-M. Pellenq, B. Rousseau et P. E. Levitz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1207 (2001).
- [55] C. G. V. Burgess, D. H. Everett et S. Nuttall, *Langmuir*, **6**, 1734 (1990).
- [56] J. K. Brennan et W. Dong, *J. Chem. Phys.*, **116**, 8948 (2002).
- [57] L. Sarkisov et P. A. Monson, *Phys. Rev. E*, **61**, 7231 (2000).
- [58] S. Gross et G. H. Findenegg, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **101**, 1726 (1997).
- [59] R. Evans, U. Marini Bettolo Marconi et P. Tarazona, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **82** (4), 1763 (1986).
- [60] B. K. Peterson et K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **62**, 215 (1987).
- [61] P. Tarazona, *Phys. Rev. A*, **31**, 2672 (1985).
- [62] B. K. Peterson, K. E. Gubbins, G. S. Heffelfinger, U. Marini Bettolo Marconi et F. Van Swol, *J. Chem. Phys.*, **88**, 6487 (1988).
- [63] P. C. Ball et R. Evans, *Mol. Phys.*, **63**, 159 (1988).
- [64] C. Lastoskie, K. E. Gubbins et N. Quirke, *J. Phys. Chem.*, **97**, 4786 (1993).
- [65] R. Evans, *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, éd. D. Henderson, Dekker, Chap. **5**, New York (1992).
- [66] E. Kierlik et M.L. Rosinberg, *Phys. Rev. A* **42**, 3382 (1990).
- [67] P. I. Ravikovitch, S. C. O. Domhnaill, A. V. Neimark, F. Schüth et K. K. Unger, *Langmuir*, **11**, 4765 (1995).
- [68] P. C. Ball et R. Evans, *Langmuir*, **5**, 714 (1989).
- [69] E. Kierlik, communication privée (2002).
- [70] U. Marini Bettolo Marconi et F. Van Swol, *Phys. Rev. A*, **39**, 4109 (1989).
- [71] E. Kierlik, M. L. Rosinberg, G. Tarjus et P. Viot, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1201 (2001).
- [72] E. Kierlik, P. A. Monson, M. L. Rosinberg, L. Sarkisov et G. Tarjus, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 055701 (2001).
- [73] E. Bruno, U. Marini Bettolo Marconi et R. Evans, *Physica A*, **141**, 187 (1987).

Bibliographie

- [74] M. J. De Oliveira et R. B. Griffiths, *Surf. Sci.*, **71**, 687 (1978).
- [75] L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan et M. Sliwinska-Bartkowiak, *Rep. Prog. Phys.*, **62**, 1573 (1999).
- [76] D. Morineau, Y. Xia et C. Alba-Simionesco, soumis à *J. Chem. Phys.*.
- [77] E. P. Barrett, L. G. Joyner et P. H. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).
- [78] A. Savitsky et M. J. E. Golay, *Anal. Chem.*, **36**, 1627 (1964).
- [79] T. Takaishi et Y. Sensui, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2503 (1963).

Chapitre 3

Mécanique statistique et simulation numérique

Les simulations moléculaires constituent une troisième voie d'étude entre théorie et expérience. Les simulations présentées dans ce travail de thèse sont de type Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique. Nous avons simulé l'adsorption d'argon dans différents pores de silice. Ce choix provient de ce que la plupart des matériaux mésoporeux réels, qui permettent de couvrir une large gamme de dimension de pores (MCM 41, SBA 15, Verres de silice poreux, silicium poreux oxydé), sont de cette nature chimique. Le choix de l'adsorbat (argon) est quant à lui motivé par l'inertie chimique de cet atome. Cette propriété permet de s'affranchir d'éventuels effets chimiques, tel que l'altération de la silice par l'eau, et de se concentrer sur les effets de confinement et de géométries (morphologie de pore, défauts) qui nous intéressent. Enfin, la simplicité de la modélisation des atomes de gaz rare autorise de traiter en simulation un nombre important de particules confinées dans des systèmes d'une taille relativement grande.

La première partie de ce chapitre présente les principes fondamentaux de la mécanique statistique sur lesquels reposent les simulations moléculaires de type Monte Carlo. L'adsorption de gaz à la surface d'un solide est discutée dans le cadre de l'ensemble grand canonique. La deuxième partie de ce chapitre présente la méthode de simulation moléculaire Monte Carlo. L'algorithme de Metropolis est introduit dans le cas de l'ensemble canonique puis la présentation est étendue à l'ensemble grand canonique. La troisième partie présente l'ensemble des techniques et des modélisations permettant de mettre en oeuvre la simulation d'adsorption de gaz dans un milieu poreux. La préparation du pore à l'échelle atomique sera discutée en détail ainsi que les potentiels permettant de modéliser les interactions entre les différentes espèces chimiques intervenant dans ces simulations. Enfin, l'ensemble des résultats qu'apporte la simulation Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique est illustrée à l'aide de l'exemple simple de l'adsorption d'argon à 77 K dans un pore cylindrique.

3.1 Mécanique statistique

L'équilibre thermodynamique d'un corps à l'échelle courante peut être décrit soit à partir de ces propriétés macroscopiques soit à partir de celles de ses constituants microscopiques. L'état macroscopique d'un système est donné par un petit ensemble de paramètres tel que la pression et la température. Les valeurs que peuvent prendre ces paramètres à l'équilibre sont stables et mesurables.

L'état microscopique d'un système est défini, à un instant donné, par l'état atomique ou moléculaire de chacune des particules qui le constitue. A l'équilibre, l'état microscopique du système fluctue en changeant à chaque instant puisque les particules se déplacent et interagissent. La mécanique statistique permet de relier les propriétés stables macroscopiques du système à aux propriétés dynamiques et chaotiques qui le caractérisent à l'échelle microscopique.

L'état macroscopique d'un gaz peut être défini par trois paramètres : pression, température et volume. L'état microscopique de ce gaz, constitué de N molécules, est défini à un instant t donné par $6N$ variables que sont les trois coordonnées de position :

$$x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \dots x_N, y_N, z_N \quad (3.1)$$

et les trois composantes de vitesse :

$$v_{x_1}, v_{y_1}, v_{z_1}; v_{x_2}, v_{y_2}, v_{z_2}; \dots v_{x_N}, v_{y_N}, v_{z_N} \quad (3.2)$$

de chacune des N molécules.

La perte d'information sur l'état du système lors du passage de l'état microscopique à l'état macroscopique est donc très importante. La mécanique statistique tire parti du grand nombre de particules présentes dans le système pour compenser cette perte en définissant la probabilité d'occupation des états microscopiques i et en effectuant des moyennes sur les propriétés de ces états [1]. La fonction entropie statistique (3.3), introduite par Boltzmann, est une mesure du manque d'information statistique :

$$S(\{P_i\}) = -k_B \sum_i^M P_i \ln(P_i) \quad (3.3)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et M le nombre d'états microscopiques i de probabilité P_i .

3.1.1 Principe ergodique et ensembles statistiques

Soit un gaz à l'équilibre constitué d'un grand nombre N fixé de molécules. L'équilibre macroscopique cache une agitation microscopique incessante : les molécules se choquent

entre elles et heurtent les parois de manière aléatoire avec des vitesses considérables ($\sim 500 \text{ m.s}^{-1}$). Ce désordre induit des fluctuations de la valeur instantanée $A(t)$ d'une grandeur quelconque A du système. Si ces valeurs instantanées $A(t)$ sont enregistrées sur un temps τ assez long, alors la valeur moyenne doit être indépendante de l'instant initial (équilibre stationnaire) et égale à la valeur mesurée expérimentalement A_{eq} :

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} A(t) dt = A_{eq} \quad (3.4)$$

Supposons qu'au lieu d'étudier un seul système macroscopique, on puisse construire un grand nombre N de répliques identiques du système i.e. préparées dans le même état macroscopique. L'ensemble de ces N répliques, qui à un instant donné présentent des valeurs différentes de la grandeur A mais la même valeur moyenne dans le temps, constituent un ensemble. Les systèmes de cet ensemble sont microscopiquement différents mais macroscopiquement identiques. La moyenne d'ensemble $\langle A \rangle$ d'une grandeur est la valeur A moyennée sur tous les systèmes de l'ensemble :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N A_k \quad (3.5)$$

où N est le nombre de systèmes dans l'ensemble et A_k la valeur de A pour le système k .

Les moyennes sur un ensemble de systèmes pris à l'instant t présentent l'avantage par rapport aux moyennes temporelles que l'évolution macroscopique n'empêche plus le calcul des moyennes sur les fluctuations microscopiques. La mécanique statistique est fondée sur le principe ergodique qui postule l'équivalence entre moyennes temporelles et moyennes d'ensemble [1] :

$$\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N A_k(t) \rightarrow \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} A(t) dt \rightarrow A_{eq} \text{ quand } N \rightarrow \infty \text{ et } \tau \rightarrow \infty \quad (3.6)$$

3.1.2 Postulat fondamental de la mécanique statistique et ensemble microcanonique

Afin de caractériser les états microscopiques d'un système, on introduit le concept d'espace des phases. Considérons un système avec une unique particule, l'état du système est entièrement défini par la donnée des 6 degrés de liberté de la particule (3 coordonnées de position et 3 composantes de la vitesse). Pour un système de N particules, l'état est défini par les $6N$ degrés de liberté des particules et peut être représenté par un point dans

3.1 Mécanique statistique

un espace de dimension $6N$. Cet espace à $6N$ dimensions est appelé espace des phases [2].

Soit un système isolé i.e. un système clos qui n'échange pas de particules avec l'extérieur et qui possède des parois fixes (pas d'échange de travail) adiabatiques (pas d'échange de chaleur). L'état macroscopique du système à l'équilibre est alors déterminé par un certain nombre de paramètres extérieurs : énergie E , volume V , nombre de molécules N_i des divers constituants purs i . Même si tous les points de l'espace des phases ne sont pas compatibles avec les valeurs fixées de ces paramètres, il existe un très grand nombre d'états microscopiques, dits accessibles, qui vérifient ces contraintes extérieures. Le postulat fondamental de la mécanique statistique est alors le suivant :

Pour un système isolé à l'équilibre (macroscopique), tous les états microscopiques accessibles ont même probabilité.

Ce postulat se traduit par la distribution de probabilités P_i pour les Ω états microscopiques accessibles du système (état i d'énergie E_i) :

$$P_i = \frac{1}{\Omega} \text{ si } E \leq E_i \leq E + \delta E ; 0 \text{ pour tous les autres états} \quad (3.7)$$

où E est l'énergie du système mesurée (macroscopique) avec une incertitude δE .

La distribution de probabilité ainsi définie, valable pour un système macroscopique à l'équilibre, est appelée *distribution microcanonique*. L'ensemble constitué d'un grand nombre de répliques de ce système est appelé *ensemble microcanonique* (E, N, V).

En utilisant la définition (3.3) de l'entropie statistique, on définit l'entropie microcanonique du système :

$$S = k_B \ln \Omega \quad (3.8)$$

En vertu de l'équiprobabilité des états, la probabilité qu'une variable interne A soit égale à A_0 est la probabilité $1/\Omega$ de chacun des états accessibles multipliée par le nombre d'états accessibles pour lesquels $A_i = A_0$ (A_i est la valeur que prend la grandeur physique lorsque le système est dans l'état microscopique i).

En pratique, la mesure macroscopique d'une grandeur physique est entachée d'une incertitude δA . La probabilité que la valeur de cette grandeur soit comprise entre A_0 et $A_0 + \delta A$ vaut :

$$P(A_0)\delta A = \frac{\omega(A_0)\delta A}{\Omega} \quad (3.9)$$

où $\omega(A_0)\delta A$ est le nombre d'états accessibles tels que la valeur A_i soit comprise entre A_0

et $A_0 + \delta A$.

Par analogie avec l'entropie microcanonique, on définit l'entropie microcanonique partielle $S(A_0)$ qui correspond au manque d'information sur le système lorsque que la contrainte supplémentaire $A = A_0$ est imposée :

$$S(A_0) = k_B \ln \omega(A_0) \quad (3.10)$$

La valeur la plus probable de la variable interne A est celle qui rend $S(A)$ maximale.

3.1.3 Ensemble Canonique

Soit un système S dont le volume V , le nombre de particules N et la température T sont fixés. Le système est en contact avec un thermostat¹ \mathcal{T} à la température T et est délimité par des parois fixes, imperméables aux molécules, mais qui conduisent parfaitement la chaleur. Un nombre très grand de répliques d'un tel système constitue l'*ensemble canonique* (N, V, T) .

En appliquant le postulat fondamental de la mécanique statistique au système global $S \cup \mathcal{T}$, qui est isolé, on montre que la probabilité canonique $P_i(N, V, T)$ de l'état microscopique i du système S ne dépend que de l'énergie E_i du système et est donnée par :

$$P_i(N, V, T) = \frac{\exp(-E_i(N, V, T)/k_B T)}{Z(N, V, T)} \quad (3.11)$$

où $Z(N, V, T)$ est une fonction qui assure la normalisation de la distribution de probabilité. Cette fonction est appelée *fonction de partition canonique* du système et correspond à une intégration sur tout l'espace des phases du facteur de Boltzmann $\exp(-E_i(N, V)/k_B T)$:

$$Z(N, V, T) = \sum_i \exp(-E_i(N, V)/k_B T) \quad (3.12)$$

La somme est effectuée sur un nombre infini d'états accessibles au système à (N, V, T) donnés, mais la décroissance exponentielle de la probabilité d'occupation de ces état assure la convergence de $Z(N, V, T)$. L'énergie libre du système est définie par :

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln Z(N, V, T) \quad (3.13)$$

¹ \mathcal{T} constitue un thermostat pour le système S si sa température T est indépendante de l'énergie du système S .

3.1 Mécanique statistique

La pression canonique $p(N, V, T)$ et le potentiel chimique $\mu(N, V, T)$ du système se déduisent de l'énergie libre [3] :

$$p(N, V, T) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} \text{ et } \mu(N, V, T) = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} \quad (3.14)$$

La probabilité que la variable interne X prenne la valeur X_0 est

$$P(X_0) = \frac{1}{Z(N, V, T)} \sum_{i \in L(X_0)} \exp(-E_i(N, V, T)/k_B T) \quad (3.15)$$

où $L(X_0)$ est le sous ensemble des états microscopiques accessibles i tels que $X_i = X_0$.

La relation (3.15) permet d'introduire la fonction de partition $Z(N, V, T, X_0)$ qui est la fonction de partition qu'aurait le système si la grandeur X devenait paramètre extérieur avec une valeur fixée X_0 . L'énergie libre du système serait alors :

$$F(N, V, T, X_0) = -k_B T \ln Z(N, V, T, X_0) \quad (3.16)$$

La probabilité $P(X_0)$ peut se réécrire :

$$P(X_0) = \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} [F(N, V, T, X_0) - F(N, V, T)] \right\} \quad (3.17)$$

La valeur la plus probable de la grandeur X , correspondant à l'équilibre thermodynamique, est donc celle qui rend l'énergie libre du système $((N, V, T))$ minimale.

Lorsque le nombre de particules N devient très grand, les fluctuations des variables internes deviennent négligeables : la variable interne prend alors une valeur unique égale à sa valeur la plus probable ; la limite thermodynamique est alors atteinte et les différentes fonctions (énergie libre, entropie, pression, potentiel chimique, ...) s'identifient, à l'équilibre, à leur équivalent thermodynamique.

3.1.4 Ensemble Grand Canonique

Dans l'ensemble canonique, les paramètres constants du système sont la température T , le volume V et le nombre de particules N . C'est l'ensemble adapté à la description d'un système clos isochore maintenu à température constante. Il existe un cas plus général de

contact entre un système et son extérieur : un système ouvert, libre d'échanger des particules avec le milieu extérieur. L'ensemble approprié à l'étude de cette classe de systèmes est l'ensemble Grand Canonique (μ, V, T) dans lequel la température T , le volume V et le potentiel chimique μ sont constants. Soit un système S , en contact avec un réservoir² R infini de particules et d'énergie qui impose sa température T et son potentiel chimique μ .

Le postulat fondamental de la mécanique statistique appliqué au système global isolé $S \cup R$ permet d'écrire la probabilité grand canonique $P_i(\mu, V, T)$ de l'état microscopique i du système S (état d'énergie E_i à N_i particules) :

$$P_i(\mu, V, T) = \frac{\exp(- (E_i - \mu N_i)/k_B T)}{\Xi(\mu, V, T)} \quad (3.18)$$

où $\Xi(\mu, V, T)$, appelée grande fonction de partition, assure la normalisation de la distribution de probabilité. $\Xi(\mu, V, T)$ a pour expression :

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_i \exp(- (E_i - \mu N_i)/k_B T) \quad (3.19)$$

où la somme s'effectue sur l'ensemble des états accessibles i du système (μ, V, T donnés).

Le grand potentiel Ω est la fonction permettant d'accéder aux propriétés thermodynamiques à partir de ces propriétés microscopiques. Son expression est reliée à la grande fonction de partition :

$$\Omega(\mu, V, T) = -k_B T \ln \Xi(\mu, V, T) \quad (3.20)$$

La probabilité qu'une variable interne X prenne la valeur X_0 est

$$P(X_0) = \frac{\Xi(\mu, V, T, X_0)}{\Xi(\mu, V, T)} \quad (3.21)$$

où $\Xi(\mu, V, T, X_0)$ est la grande fonction de partition qu'aurait le système si la grandeur X devenait paramètre extérieur avec une valeur fixée X_0 . Le grand potentiel du système serait alors :

$$\Omega(\mu, V, T, X_0) = -k_B T \ln \Xi(\mu, V, T, X_0) \quad (3.22)$$

La probabilité $P(X_0)$ peut se réécrire sous la forme :

² R qui constitue un réservoir pour le système S si sa température T et son potentiel chimique μ sont indépendants de l'énergie du système.

3.1 Mécanique statistique

$$P(X_0) = \exp \left\{ - \frac{1}{k_B T} [\Omega(\mu, V, T, X_0) - \Omega(\mu, V, T)] \right\} \quad (3.23)$$

L'expression (3.23) montre que la valeur la plus probable de la grandeur X est celle qui rend le grand potentiel du système minimal.

Les propriétés thermodynamiques du système se retrouvent à partir de l'expression de la grande fonction de partition. On peut montrer que le nombre moyen de particules et l'énergie interne moyenne du système sont donnés par [1] :

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi(\mu, V, T)}{\partial \mu} \quad \langle U \rangle = - \frac{\partial \ln \Xi(\mu, V, T)}{\partial \beta} \quad (3.24)$$

où le facteur β vaut $1/k_B T$.

Les fluctuations statistiques du nombre de particules sont :

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta \mu} \quad (3.25)$$

Les équations (3.24) imposent :

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta} = - \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \beta \mu} \quad (3.26)$$

$\langle N \rangle$ étant une fonction de β et de μ , on a la relation :

$$\frac{\partial \beta \mu}{\partial \beta} = \frac{\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta}}{\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta \mu}} \quad (3.27)$$

En combinant les équations (3.26) et (3.27), on obtient :

$$\frac{\partial \beta \mu}{\partial \beta} = - \frac{\frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \beta \mu}}{\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta \mu}} = - \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \langle N \rangle} \quad (3.28)$$

An traitant le réservoir comme un gaz parfait, la relation entre son potentiel chimique μ et sa pression p est :

$$\beta \mu = \ln p + K \quad (3.29)$$

où K est une constante.

En introduisant cette relation dans l'égalité (3.28), on obtient une expression de l'enthalpie différentielle $\Delta\dot{h}$:

$$-\Delta\dot{h} = k_B \left(\frac{\partial \ln p}{\partial 1/T} \right)_{<N>} = k_B T - \frac{\partial <U>}{\partial <N>} \quad (3.30)$$

L'enthalpie différentielle donne la différence d'enthalpie entre deux états du système caractérisés par des triplets $(<N>, <U>, \mu)$ différents mais proches. Dans le cas de l'adsorption d'un gaz sur une surface, cette grandeur, précédée d'un signe moins³, est appelée chaleur isostérique d'adsorption q_{st} . L'expression (3.30), écrite dans le cadre de la mécanique statistique, peut être retrouvée à partir de raisonnements thermodynamiques (cf. chapitre 2). La chaleur isostérique donne l'évolution de l'énergie du système avec la quantité adsorbée. L'ensemble grand canonique est l'ensemble approprié à la description des phénomènes d'adsorption car il s'agit de l'ensemble dans lequel il est possible de calculer les grandeurs accessibles expérimentalement i.e. la quantité adsorbée et la chaleur isostérique en fonction de la pression de gaz.

3.2 Méthode Monte Carlo

Le formalisme de la mécanique statistique exprime les propriétés macroscopiques d'un système sous la forme d'intégrales sur l'ensemble des états microscopiques du système. La méthode Monte Carlo, qui repose sur l'utilisation de nombres aléatoires, permet d'estimer ces intégrales multidimensionnelles en simulant les propriétés statistiques d'un nombre important de répliques du système (ensemble statistique) [4].

3.2.1 Calcul d'intégrales par la méthode Monte Carlo

Supposons qu'on souhaite calculer l'intégrale d'une fonction $f(x)$ sur un intervalle $[a, b]$:

$$A = \int_a^b f(x) dx \quad (3.31)$$

³La chaleur isostérique d'adsorption est définie positive bien qu'il s'agisse d'une énergie cédée par le système.

3.2 Méthode Monte Carlo

La méthode Monte Carlo avec tirage par noir ou blanc consiste à déterminer l'intégrale cherchée en calculant la surface hachurée A comprise entre la courbe de $f(x)$ et l'axe des abscisses entre a et b (figure 3.1). Cette surface est proportionnelle à l'aire du rectangle $Y_0(b - a)$ qui l'encadre.

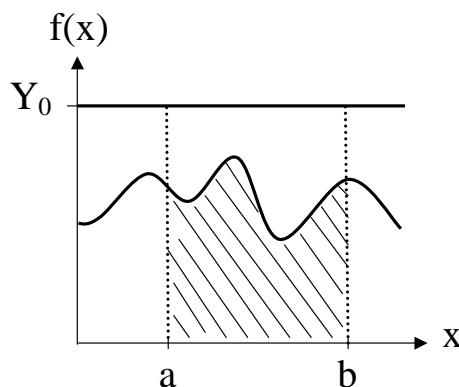


FIG. 3.1 – Courbe de la fonction $f(x)$ dont on cherche à calculer l'intégrale sur l'ensemble $[a, b]$. L'intégrale correspond à l'aire hachurée sous la courbe.

On engendre aléatoirement n couples de points (x_i, y_i) appartenant au domaine $[a, b] \times [0, Y_0]$. Si le point (x_i, y_i) appartient à la surface hachurée, on compte un succès sinon un échec. Une estimation de l'aire A est alors donnée par la formule suivante :

$$A = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n_S}{n} \simeq \frac{n_S}{n} \quad (3.32)$$

où n_S est le nombre de succès sur les n tentatives.

En général, cette méthode, dite avec tirage par noir ou blanc, converge extrêmement lentement i.e. nécessite d'engendrer un très grand nombre de couples de nombres aléatoires avant que l'écart entre la valeur estimée et la valeur réelle soit satisfaisant [5].

Afin d'améliorer la convergence du calcul de l'intégrale, on utilise plus souvent la méthode dite de Monte Carlo élémentaire qui repose le problème de cette estimation en terme de calcul d'une valeur moyenne :

$$A = (b - a) \langle f(x) \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{b - a}{n} \sum_{i=1}^n f(x_i) \simeq \frac{b - a}{n} \sum_{i=1}^n f(x_i) \quad (3.33)$$

Cette version de la méthode Monte Carlo consiste à engendrer n nombre aléatoires $x(i)$ compris entre a et b et distribués suivant une distribution uniforme de probabilité. On calcule alors la valeur moyenne de la fonction $f(x)$ sur l'intervalle $[a, b]$ et on en déduit

une estimation de A .

Si la fonction f est fortement inhomogène, la méthode Monte Carlo élémentaire converge excessivement lentement car les régions où $f(x)$ est faible sont trop échantillonnées au détriment des régions où elle est élevée. Pour contourner cette difficulté, on utilise une méthode, légèrement différente, dite Monte Carlo avec échantillonnage selon l'importance qui consiste à engendrer les nombres aléatoires x_i selon une distribution de probabilité non uniforme qui échantillonne mieux les régions où l'intégrale est importante.

Considérons une densité de probabilité non uniforme $\rho(x)$, qui imite le comportement de $f(x)$ et que l'on sait intégrée analytiquement. Cette distribution est choisie normée sur $[a, b]$:

$$\int_a^b \rho(x) dx = 1 \quad (3.34)$$

L'intégrale cherchée peut se réécrire sous la forme :

$$A = \int_a^b f(x) dx = \int_a^b \frac{f(x)}{\rho(x)} \rho(x) dx \quad (3.35)$$

On engendre alors des nombres aléatoires x_i , distribués non uniformément selon $\rho(x)$ et on évalue $f(x_i)/\rho(x_i)$. La valeur moyenne de $f(x)$ est alors la moyenne de la fonction $f(x)/\rho(x)$ pondérée par la distribution $\rho(x)$:

$$\langle f(x) \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{f(x_i)}{\rho(x_i)} \simeq \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{f(x_i)}{\rho(x_i)} \quad (3.36)$$

L'intégrale cherchée est donnée par :

$$A \simeq \frac{b-a}{n} \sum_{i=1}^n \frac{f(x_i)}{\rho(x_i)} \quad (3.37)$$

3.2.2 Algorithme de Metropolis - Simulations Monte Carlo dans l'Ensemble Canonique

Considérons un système composé d'un nombre N de particules occupant un volume V en équilibre avec un thermostat à la température T (système canonique). Nous avons vu que la valeur moyenne à l'équilibre d'une grandeur physique A_{eq} , qui prend la valeur A_i lorsque le système est dans l'état microscopique i , s'écrit :

3.2 Méthode Monte Carlo

$$A_{eq} = \sum_i \frac{\exp(-\beta E_i(N, V))}{Z(N, V, T)} A_i \quad (3.38)$$

où la somme s'effectue sur l'ensemble des états microscopiques accessibles i du système.

La densité de probabilité des états i , d'énergie $E_i = E(\{r^N, p^N\})$, est :

$$\rho(\{r^N, p^N\}) = \frac{\exp(-\beta E(\{r^N, p^N\}))}{Z(N, V, T)} \quad (3.39)$$

où $\{r^N, p^N\}$ est l'ensemble des positions et des impulsions des N particules du système.

Puisqu'un état microscopique du système correspond à un point de l'espace des phases, cette valeur moyenne peut s'écrire comme une intégrale multidimensionnelle sur cet espace ($6N$ dimensions) :

$$A_{eq} = \int \cdots \int \rho(\{r^N, p^N\}) A(\{r^N, p^N\}) dr^N dp^N \quad (3.40)$$

Ecrivons l'énergie du système comme la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle :

$$E(\{r^N, p^N\}) = K(\{p^N\}) + E(\{r^N\}) \quad (3.41)$$

Généralement, les propriétés physiques ne dépendent pas explicitement des quantités de mouvement et l'on peut réécrire la valeur moyenne en séparant les intégrales sur les positions des intégrales sur les quantités cinétiques :

$$A_{eq} = \int \cdots \int \rho(\{r^N\}) A(\{r^N\}) dr^N \quad (3.42)$$

où

$$\rho(\{r^N\}) = \frac{\exp(-\beta U(\{r^N\}))}{Q(N, V, T)} \quad \text{avec} \quad Q(N, V, T) = \int \cdots \int \exp(-\beta E(\{r^N, p^N\})) dr^N \quad (3.43)$$

La fonction $Q(N, V, T)$, qui assure la normalisation de la densité de probabilité $\rho(\{r^N\})$, est appelée *intégrale de configuration*.

Dans la pratique, on ne sait pas calculer la fonction de partition, ni l'intégrale de configuration du système car il faudrait pour cela pouvoir sonder tout l'espace des phases ;

la fonction de partition et l'intégrale de configuration sont dites variables entropiques⁴. Cette difficulté fondamentale peut être contournée en utilisant une méthode Monte Carlo avec échantillonnage selon l'importance dans laquelle la moyenne de A est effectuée sur un ensemble d'états qui s'avèreront être distribués selon $\rho(\{r^n\})$.

Pour construire cet ensemble d'états, on engendre une chaîne de Markov qui est une suite d'états dont chacun ne dépend que du précédent. On appelle π_{ij} la probabilité de passer de l'état i à l'état j . Plus précisément, π_{ij} est la probabilité que l'élément de la chaîne de Markov $n + 1$ soit l'état j , l'élément n étant l'état i . L'ensemble des valeurs π_{ij} sont les coefficients d'une matrice π de dimension $M \times M$ où M est le nombre d'états accessibles du système. Cette matrice π est appelée, *Matrice de transition* et doit avoir les propriétés suivantes :

- La matrice de transition est une matrice stochastique.

$$\sum_j \pi_{ij} = 1 \quad (3.44)$$

Etant dans l'état i , la probabilité d'accéder à un des autres états j (état i compris) est égale à 1. Cette propriété assure qu'on ne sortira pas de la chaîne de Markov engendrée à partir des états accessibles du système.

- La chaîne de Markov est ergodique.

$$\sum_j \rho_i \pi_{ij} = \sum_j \rho_j \pi_{ji} \quad (3.45)$$

ρ_i étant la probabilité d'être dans l'état i . Le nombre de déplacements acceptés en quittant l'état i doit être égal au nombre de déplacements conduisant à l'état i à partir de tous les autres états j . Cette condition assure que les états atteints par le système sont des états stationnaires.

- Condition de microréversibilité ou de bilan détaillé.

$$\rho_i \pi_{ij} = \rho_j \pi_{ji} \quad (3.46)$$

A l'équilibre, le nombre moyen de déplacements acceptés à partir d'un quelconque état i vers n'importe quel état j est égal au nombre moyen de déplacements inverses.

La probabilité π_{ij} de passer de l'état i à l'état j est égale à la probabilité α_{ij} de tenter ce passage multipliée par la probabilité P_{ij} d'accepter cette tentative.

$$\pi_{ij} = \alpha_{ij} P_{ij} \quad (3.47)$$

⁴Comme l'entropie, une variable entropique est une variable pour laquelle il est nécessaire de connaître tous les états du système si l'on veut déterminer sa valeur. Les autres variables sont dites énergétiques et peuvent être estimées par des moyennes d'ensemble.

3.2 Méthode Monte Carlo

La matrice α , définie par les coefficients α_{ij} , est appelée *matrice de base de la chaîne de Markov*. La matrice α est choisie symétrique afin de ne pas favoriser un sens de déplacement. En utilisant cette propriété, la condition de microréversibilité se réécrit :

$$\rho_i P_{ij} = \rho_j P_{ji} \quad (3.48)$$

Cette condition de microréversibilité permet de définir la distribution de probabilité P_{ij} indépendamment de la fonction de partition du système $Z(N, V, T)$:

$$\frac{P_{ij}}{P_{ji}} = \frac{\rho_j}{\rho_i} = \frac{\exp(-\beta U_j)}{\exp(-\beta U_i)} = \exp[-\beta(U_j - U_i)] \quad (3.49)$$

Il existe de nombreuses distributions qui satisfont cette condition. Le choix de Metropolis *et al.* [6] fut le suivant :

$$\begin{aligned} \text{Si } \rho_j < \rho_i \quad & P_{ij} = \frac{\rho_j}{\rho_i} \text{ et } P_{ji} = 1 \quad \pi_{ij} = \alpha_{ij} \frac{\rho_j}{\rho_i} \text{ et } \pi_{ji} = \alpha_{ji} = \alpha_{ij} \\ \text{Si } \rho_j \geq \rho_i \quad & P_{ij} = 1 \text{ et } P_{ji} = \frac{\rho_i}{\rho_j} \quad \pi_{ij} = \alpha_{ji} = \alpha_{ij} \text{ et } \pi_{ji} = \alpha_{ji} \frac{\rho_i}{\rho_j} \end{aligned} \quad (3.50)$$

Ce choix de distribution respecte bien les propriétés requises de la matrice de transition π . Dans la pratique, l'algorithme de Metropolis se présente de la manière suivante (figure 3.2) :

1. On fait une proposition de passage de l'état i à l'état j (α_{ij}).
2. On calcule la variation d'énergie $\Delta U_{i,j}$ associée à ce passage.
 - Si $\Delta U_{i,j} \leq 0$, on accepte toujours car $P_{i,j}$ est égal à 1.
 - Si $\Delta U_{i,j} > 0$, la tentative doit être acceptée avec la probabilité :

$$P_{i,j} = \frac{\rho_j}{\rho_i} = \exp[-\beta(U_j - U_i)]$$

On génère alors un nombre aléatoire ξ dans l'intervalle $[0, 1]$. Si $\xi \leq P_{i,j}$ le passage est accepté, sinon le passage est refusé.

Il reste maintenant à préciser la matrice de base de la chaîne de Markov α . Le passage de la configuration $\{r^N\}_i$ à la configuration $\{r^N\}_{i+1}$ est obtenu en effectuant un déplacement au hasard d'une ou de toutes les particules⁵. Pour chaque particule, le déplacement maximal est δr :

⁵Cela dépend du système étudié, le seul critère étant l'efficacité de l'échantillonnage.

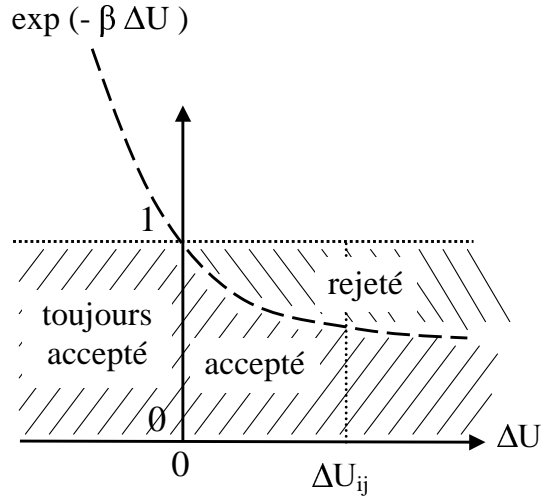


FIG. 3.2 – Schéma de la probabilité d’acceptation dans l’algorithme de Metropolis d’un passage entre un état i et un état j . La variation d’énergie associée est ΔU_{ij} . D’après [5]

$$\begin{aligned} x_{i+1} &= x_i + (2\xi_x - 1)\delta r \\ y_{i+1} &= y_i + (2\xi_y - 1)\delta r \\ z_{i+1} &= z_i + (2\xi_z - 1)\delta r \end{aligned} \quad (3.51)$$

où ξ_x , ξ_y , ξ_z sont trois nombres aléatoires compris entre 0 et 1.

Le choix de δr détermine la qualité de l’échantillonnage de l’espace des phases. Une valeur trop grande de δr conduit à un échantillonnage médiocre et interdit la localisation précise des minima d’énergie libre. En revanche, une valeur trop faible de δr conduit à un échantillonnage plus précis mais très lent. En pratique δr est choisie “empiriquement” afin que le taux d’acceptation des configurations proposées soit de l’ordre de 50 %. Un critère plus rigoureux consiste à choisir δr telle que la variance de la grandeur dont on détermine la moyenne soit minimale [7].

3.2.3 Simulations Monte Carlo dans l’Ensemble Grand Canonique

Nous avons présenté, au cours de la partie précédente, la méthode Monte Carlo dans l’ensemble canonique. L’ensemble canonique n’est pas l’ensemble adapté à la simulation des phénomènes d’adsorption puisque les échanges de particules (atomes ou molécules) ne sont pas autorisés. L’algorithme de Metropolis peut être étendu à l’ensemble grand canonique en le modifiant pour engendrer des états de la chaîne de Markov qui conduisent

3.2 Méthode Monte Carlo

à des fluctuations de l'énergie et du nombre de particules.

La chaîne de Markov dans l'ensemble grand canonique est semblable à celle décrite pour l'ensemble canonique, mais deux nouvelles étapes sont ajoutées pour engendrer des états du système avec des nombres d'atomes différents. A chaque pas de simulation Monte Carlo, un déplacement d'atome est tenté ainsi que la création d'un atome ou la destruction d'un atome déjà existant. La matrice de passage doit évidemment vérifier les propriétés générales qui ont été présentées dans le cadre de l'ensemble canonique. La condition de symétrie (3.46) impose que la probabilité de créer une particule soit identique à la probabilité de détruire une particule [8].

Supposons une proposition de passage d'un état i à N particules à un état j à $N + 1$ particules correspondant à une variation de l'énergie $\Delta U_{i,j}$ du système. La probabilité d'accepter la nouvelle configuration est :

$$P_{i,j} = \min\left\{1, \frac{zV}{N+1} \exp(-\beta\Delta U_{i,j})\right\} \quad (3.52)$$

où $z = \exp(\beta\mu)/\Lambda$ et Λ est la longueur d'onde thermique de De Broglie de la particule (atome ou molécule) considérée⁶.

On engendre alors un nombre aléatoire ξ dans l'intervalle $[0, 1]$. Si $\xi \leq P_{i,j}$ le passage est accepté, sinon le passage est refusé.

De manière analogue, la probabilité d'acceptation d'une tentative de destruction ($N + 1 \rightarrow N$) est :

$$P_{i,j} = \min\left\{1, \frac{N}{zV} \exp(-\beta\Delta U_{j,i})\right\} \quad (3.53)$$

Dans le cas de l'adsorption isotherme de gaz, la méthode Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique permet ainsi de déterminer la courbe isotherme d'adsorption en reportant directement le nombre moyen d'atomes adsorbés en fonction du potentiel chimique ou de la pression des particules du réservoir qui contient un gaz parfait. L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque l'énergie interne moyenne du système est stable autour de sa valeur moyenne (figure 3.3).

⁶Pour une particule sphérique $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$

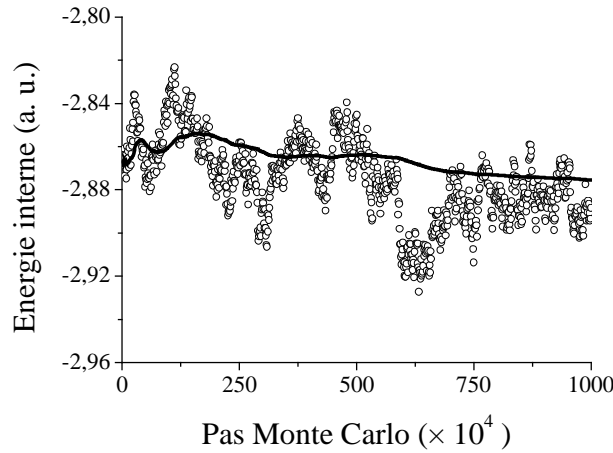


FIG. 3.3 – Evolution de l'énergie du système (ensemble grand canonique) en fonction du nombre de pas de simulation Monte Carlo effectués. Le symbole (\circ) indique la valeur à chaque bloc Monte Carlo ($= 10^4$ pas Monte Carlo), la ligne continue indique la valeur moyenne mise à jour à chaque bloc et calculée avec l'ensemble des valeurs obtenues aux blocs précédents.

Une autre signature de l'équilibre thermodynamique est l'égalité du taux d'acceptation de créations et du taux d'acceptation de destructions. Enfin, le pas de déplacement maximal doit se situer autour de $0,05 \text{ nm}$ pour assurer un échantillonnage satisfaisant de l'espace des phases. Seules les grandeurs thermodynamiques déterminées à l'équilibre ont une signification physique. Ainsi, lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, les valeurs moyennes des variables sont remises à 0 et commence alors l'étape, dite de production, au cours de laquelle seront effectuées des “mesures” physiques des propriétés du système. La chaleur isostérique, introduite précédemment, peut être calculée à partir des fluctuations du nombre de particules et de l'énergie interne du système [9] :

$$q_{st} = k_B T - \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \langle N \rangle} \simeq k_B T - \frac{\langle UN \rangle - \langle U \rangle \langle N \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} \quad (3.54)$$

Dans le cas de la simulation d'adsorption de gaz, la relation (3.54) montre que la chaleur isostérique d'adsorption peut être séparée en deux contributions : une part due aux interactions entre les atomes adsorbés et le substrat et une part qui provient des interactions entre atomes adsorbés. La chaleur isostérique peut donc être calculée *via* l'expression (3.54), soit en considérant directement l'énergie interne totale, soit à partir de la somme des deux contributions en considérant les valeurs moyennes de chacune [10]. Ces deux méthodes constituent donc un test du code de simulation.

3.3 Simulation de l'adsorption de gaz dans un milieu poreux

L'ensemble statistique grand canonique est l'ensemble adapté à la description des phénomènes d'adsorption puisque les échanges d'énergie et de matière sont autorisés. Dans le cas de la simulation d'adsorption, il existe différents niveaux de description du solide adsorbant (milieu continu, description atomistique). Les simulations présentées dans ce travail se situent à l'échelle atomique. Nous discutons dans ce paragraphe l'ensemble des étapes de modélisation du système physique nécessaires pour simuler l'adsorption d'argon dans différents pores de silice (préparation de la matrice poreuse, potentiels d'interactions entre les différentes espèces chimiques, ...). Nous concluons ce chapitre en illustrant, dans le cas simple de l'adsorption dans un pore cylindrique, l'ensemble des informations auxquelles donnent accès la simulation Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique.

3.3.1 Préparation de la matrice poreuse

3.3.1.1 Echantillon numérique

La boîte de simulation est l'espace dans lequel la simulation numérique est effectuée. Dans le cas de l'adsorption de gaz, l'étape préalable à la simulation est de définir le domaine de la boîte occupé par les atomes du substrat. Les pores dans lesquels la simulation d'adsorption va être menée sont découpés dans un bloc initial de cristoballite de dimensions $15\text{ nm} \times 15\text{ nm} \times 10\text{ nm}$. La cristoballite est une silice cristalline dans laquelle les atomes d'oxygène occupent les sommets d'un tétraèdre régulier centré autour des atomes de silicium. La maille élémentaire de la cristoballite est cubique (paramètre de maille 0.713 nm) et contient 16 atomes d'oxygène et 8 atomes de silicium.

Le pore (partie vide du volume) peut être défini mathématiquement par une fonction $\eta(X, Y, Z)$ telle que :

$$\begin{aligned} \eta(X, Y, Z) &= 1 && \text{si } X, Y, Z \in \text{pore} \\ \eta(X, Y, Z) &= 0 && \text{si } X, Y, Z \notin \text{pore} \end{aligned} \quad (3.55)$$

La première étape de découpage du pore consiste à ne garder que les atomes de chaque espèce (O, Si) dont les positions X_i , Y_i et Z_i vérifient $\eta(X_i, Y_i, Z_i) = 0$. Dans le cas d'un pore cylindrique de rayon R_0 , la fonction η est simplement de la forme :

$$\begin{aligned} \eta(X, Y, Z) &= 1 && \text{si } \sqrt{X^2 + Y^2} \leq R_0 \\ \eta(X, Y, Z) &= 0 && \text{si } \sqrt{X^2 + Y^2} > R_0 \end{aligned} \quad (3.56)$$

Dans le cas d'un pore hexagonal régulier de côté l , le pore peut être défini comme la réunion de trois rectangles de même barycentre et de petite dimension l . Chaque rectangle est identique aux deux autres après une rotation de $\pm 60^\circ$. Soient η_1 , η_2 et η_3 les fonctions définissant chacun des domaines rectangulaires, la fonction η délimitant le pore hexagonal vaut alors 1 si et seulement si :

$$\eta_1(X, Y, Z) = 1 \quad \text{ou} \quad \eta_2(X, Y, Z) = 1 \quad \text{ou} \quad \eta_3(X, Y, Z) = 1 \quad (3.57)$$

Les atomes situés à la surface des pores qui viennent d'être définis présentent des liaisons pendantes. Le nombre de liaisons saturées d'un atome est déterminé comme le nombre d'atomes de l'espèce complémentaire situés à une distance inférieure à 0.2 nm. Les atomes de silicium qui sont dans un environnement tétraédrique incomplet sont enlevés de la boîte de simulation. Dans un deuxième temps, les atomes d'oxygène non liés (deux liaisons pendantes) sont aussi ôtés. Enfin, un atome d'hydrogène est ajouté aux atomes d'oxygène qui possède une liaison pendante afin de former une liaison OH à la surface du pore et ainsi assurer l'électroneutralité de la boîte de simulation. L'atome d'hydrogène est placé perpendiculairement à la surface du substrat à une distance de 0,07 nm de l'atome d'oxygène. La dernière étape de découpage consiste alors à amorphiser le système en déplaçant légèrement et aléatoirement l'ensemble des atomes du substrat, le déplacement maximal étant de 0,07 nm.

La figure 3.4 présente un pore cylindrique de diamètre 10,0 nm et un pore hexagonal de diagonale 10,0 nm. Seuls les atomes situés à une distance inférieure à 1,5 nm de la surface du pore ont été représentés. La procédure que nous venons de présenter permet de découper des pores de diverses morphologies. La figure 3.5 présente une coupe transverse et une vue de plan d'un pore cylindrique fermé à une extrémité et débouchant sur une surface externe plane. Le pore est profond de 5,3 nm et possède un diamètre de 6,0 nm.

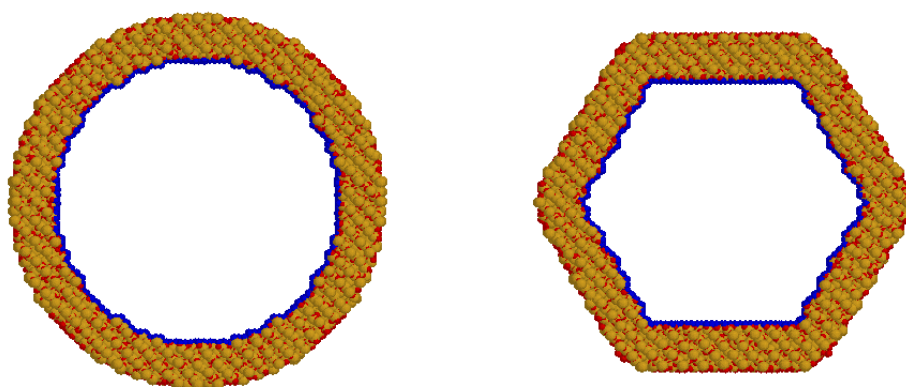


FIG. 3.4 – Pore cylindrique d'un diamètre $10,0 \text{ nm}$ (à gauche) et pore hexagonal de diagonale $10,0 \text{ nm}$ (à droite). Les atomes de silicium sont en jaune, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'hydrogène en bleu.

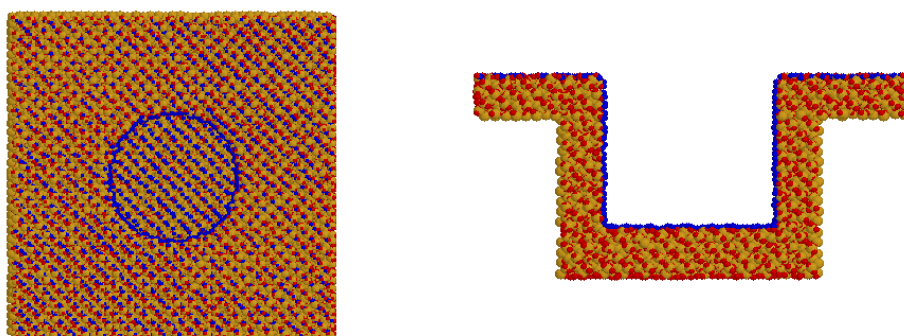


FIG. 3.5 – Vue de plan (à gauche) et coupe transversale (à droite) d'un pore cylindrique fermé à une extrémité. La profondeur du pore est $5,3 \text{ nm}$ et le diamètre $6,0 \text{ nm}$. Les atomes de silicium sont en jaune, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'hydrogène en bleu. Seuls les atomes situés à une distance inférieure à $1,5 \text{ nm}$ de la surface du pore ont été représentés.

Le tableau ci-après présente la surface de différents pores envisagés dans ce travail ainsi que le nombre de groupes OH. La densité de liaisons OH obtenue est de l'ordre de 7-8 OH/nm² [11]. Ce résultat est en accord avec la densité mesurée par Landmesser *et al.* pour des oxydes céramiques MCM 41 [12]. Cet accord doit néanmoins être relativisé car cette densité surfacique dépend fortement du traitement thermique subi par les échantillons MCM 41 lors de leur préparation (chapitre 1, paragraphe 6). Tanaka et al. ont par exemple montré, qu'après calcination à une température de 1123 K, la surface des échantillons MCM 41 présente moins de 1 groupe OH par nm² [13]. Enfin, Puibasset et Pellenq ont montré récemment que dans le cas de la tobermorite cette densité surfacique de groupes hydroxyles dépend de l'orientation du substrat et peut varier de 3 à 15 groupes OH/nm² [14].

Pore	Surface (nm ²)	Nombre de OH/nm ²
Substrat plan	114,4	7,9
Cylindre (R ₀ = 2 nm)	134,4	7,6
Cylindre (R ₀ = 3 nm)	201,6	7,4
Cylindre (R ₀ = 5 nm)	336,0	7,3
Hexagone (R ₀ = 5 nm)	320,9	7,3
Cylindre fermé (R ₀ = 3 nm)	324,1	7,7

3.3.1.2 Nature de la liaison SiO

Dans une description purement ionique de la liaison Si-O, les charges partielles de l'atome d'oxygène et de l'atome de silicium sont respectivement -2 et +4. Ce point de vue ionique ne tient pas compte du caractère covalent de la liaison Si-O. Pauling, dans son traité sur la nature de la liaison chimique [15], a défini une règle d'électronégativité qui attribue à la liaison Si-O, un caractère ionique à hauteur de 51 %, correspondant à une charge partielle de +2 pour l'atome de silicium et -1 pour l'atome d'oxygène.

Les charges partielles portées par des atomes liés chimiquement peuvent être déterminées par la méthode d'égalisation de l'électronégativité [16]. L'électronégativité χ_A^0 d'un atome A est définie comme l'opposé du potentiel chimique des électrons autour de A . Supposons que l'on puisse séparer l'espace entre deux atomes formant une molécule en un ensemble de K domaines $i = \{1, \dots, K\}$ contenant chacun N_i électrons dont le potentiel chimique est μ_i . A l'équilibre et dans l'état fondamental, les potentiels chimiques de chacun des domaines doivent être égaux puisque, dans le cas contraire, l'existence de gradients conduirait à des flux de charges des régions de basse électronégativité vers les régions de haute électronégativité.

3.3 Simulation de l'adsorption de gaz dans un milieu poreux

Van Genechten *et al.* [17] ont développé une expression de l'électronégativité d'un atome au sein d'une molécule :

$$\chi_A = (\chi_A^0 + \Delta\chi_A) + 2(\eta_A^0 + \Delta\eta_A)q_A + \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{r_{AB}} \quad (3.58)$$

où χ_A^0 et η_A^0 représentent l'électronégativité et la dureté⁷ de l'atome isolé. q_A est la charge partielle portée par l'atome A et $\Delta\chi_A$ et $\Delta\eta_A$ sont les corrections à apporter à l'électronégativité et à la dureté dues au confinement de l'atome au sein de la molécule. Le dernier terme de l'expression (3.58) exprime le potentiel coulombien due à l'ensemble des atomes B voisins de l'atome A .

La méthode d'égalisation de l'électronégativité consiste à écrire l'égalité des électronégativités de chaque atome $\chi_A = \chi \ \forall A$ et à résoudre le système de N (N étant le nombre d'atomes présents) équations (3.58), en respectant la contrainte que la charge totale est fixée (0 si la molécule ou le cristal est neutre, charge ionique sinon).

En accord avec la règle d'électronégativité de Pauling, cette méthode de détermination de charges partielles dans le cas de différentes structures siliciques tel que le quartz donne systématiquement le même résultat : +2 pour le silicium et -1 pour l'oxygène.

3.3.2 Potentiels d'interaction pour l'adsorption

Un atome d'adsorbat confiné dans une matrice poreuse décrite à un niveau atomique interagit à la fois avec les atomes du substrat mais aussi avec les autres atomes de l'adsorbat présents dans le pore. Le potentiel adsorbat/substrat choisi dans ce travail est un potentiel TrAZ (*Transferable Adsorption in Zeolites*), qui est une simplification du potentiel PN1 développé par Pellenq et Nicholson [10] [18].

Le potentiel TrAZ est un potentiel atome/atome initialement développé pour décrire l'adsorption dans les micropores des matériaux zéolites [19] [20] [21] [22]. Ce potentiel est la somme d'une contribution attractive et d'une contribution répulsive. A courte distance, l'interaction entre atomes (molécules) est répulsive et provient du recouvrement des fonctions d'ondes des atomes. A plus longue distance, ce recouvrement des orbitales devient négligeable et un traitement perturbatif de l'hamiltonien du système permet de déterminer les différentes interactions attractives entre deux atomes.

A grande distance, le recouvrement des orbitales moléculaires peut être négligé puisque l'énergie d'échange électronique est très faible devant l'énergie d'interaction totale. Cette dernière condition autorise à déterminer la partie attractive de l'interaction à partir d'un

⁷ $\eta_A^0 = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial N^2}$

traitement perturbatif de l'Hamiltonien du système. La nature de l'interaction entre deux molécules A et B est d'origine coulombienne et le Hamiltonien H du système, lorsque les deux molécules sont suffisamment distantes, s'écrit en fonction du Hamiltonien non perturbé $H_0 = H_0^A + H_0^B$:

$$H = H_0^A + H_0^B + W \quad W = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e_i^A e_j^B}{r_{ij}} \quad (3.59)$$

où la perturbation W est l'opérateur coulombien. e_i^A est la i^e charge de la molécule A , e_j^B la j^e charge de la molécule B et r_{ij} la distance séparant ces deux charges.

En l'absence de perturbation W (molécules infiniment éloignées), les fonctions propres du Hamiltonien H_0 sont $|m_A, m_B\rangle$ où $|m_A\rangle$ est fonction propre de l'hamiltonien H_0^A associée à la valeur propre E_{m_A} et $|m_B\rangle$ fonction propre de l'hamiltonien H_0^B associée à la valeur propre E_{m_B} .

La correction en énergie à l'ordre 2 s'écrit [23] :

$$\begin{aligned} \Delta U_{m_A, m_B} = & \langle m_A, m_B | W | m_A, m_B \rangle \\ & + \sum_{\substack{p_A, p_B \\ p_A, p_B \neq m_A, m_B}} \frac{|\langle m_A, m_B | W | p_A, p_B \rangle|^2}{(E_{m_A} + E_{m_B}) - (E_{p_A} + E_{p_B})} \end{aligned} \quad (3.60)$$

La correction au premier ordre est simplement l'interaction coulombienne entre les deux molécules A et B dans leur état fondamental. La correction au deuxième ordre de l'énergie qui est une double somme sur les états des molécules A et B peut se séparer en différentes contributions :

- $p_A = m_A$ et $p_B \neq m_B$ - La molécule A est dans l'état fondamental et la molécule B dans un état excité. Ces termes correspondent aux interactions induites U_{ind}^A .
- $p_A \neq m_A$ et $p_B = m_B$ - La molécule A est dans un état excité et la molécule B dans l'état fondamental. Ces termes correspondent aux interactions induites U_{ind}^B .
- $p_A \neq m_A$ et $p_B \neq m_B$ - Les molécules A et B sont dans des états excités. Cette contribution est l'énergie de dispersion U_{disp}^{AB} .

Afin d'expliciter les différents termes d'interaction que nous venons d'introduire, il est possible, pourvu que la distance de séparation moléculaire r est suffisamment grande, de décrire la distribution de charge de chaque molécule par un développement multipolaire [24].

Soit ϕ_i^A , le champ ressenti par la charge i de la molécule A , due à l'ensemble des charges j de la molécule B et ϕ_j^B le champ ressenti par la charge j de la molécule B , due à l'ensemble des charges i de la molécule A (figure 3.6).

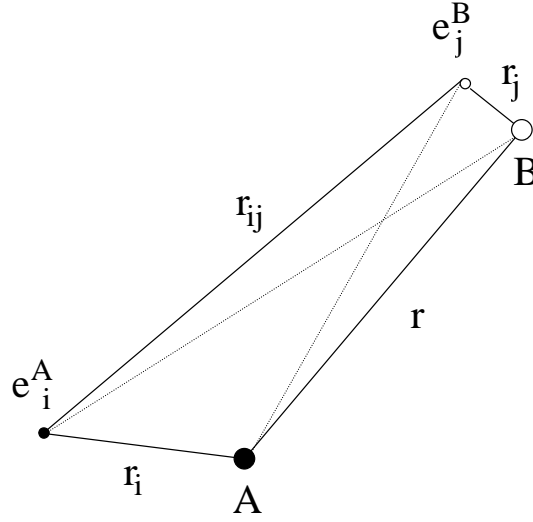


FIG. 3.6 – .

Les champs ϕ_i^A et ϕ_j^B s'écrivent :

$$\phi_i^A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{e_j^B}{r_{ij}} \quad \phi_j^B = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{e_i^A}{r_{ij}} \quad (3.61)$$

L'opérateur coulombien W , réécrit en fonction des champs ϕ_i^A et ϕ_j^B , est :

$$W = \sum_i \phi_i^A e_i^A = \sum_j \phi_j^B e_j^B \quad (3.62)$$

Le traitement perturbatif développé jusqu'ici n'est valable que pour deux molécules suffisamment éloignées. Cette hypothèse permet d'approximer la distance r_{ij} par la distance r entre les centres des deux molécules A et B (figure 3.6).

Dans le cadre de cette approximation, le champ ϕ_i^A (ϕ_j^B) est alors identique pour toutes les charges i (j) de la molécule A (molécule B) :

$$\phi_i^A \simeq \phi^A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{e_j^B}{r - r_j} \quad \phi_j^B \simeq \phi^B = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{e_i^A}{r - r_i} \quad (3.63)$$

Le champ ϕ^B est une fonction des 3 variables de position de chacune des charges i (x_i, y_i, z_i) de la molécule A . Le développement de Taylor, en notation tensorielle, d'une fonction de 3 variables autour (x_0, y_0, z_0) est :

$$f(r) \simeq f(r_0) + (r_\alpha - r_{0\alpha}) \left\{ \nabla_\alpha f(r) \right\}_{r_\alpha = r_{0\alpha}} \quad (3.64)$$

$$+\frac{1}{2}(r_\alpha - r_{0\alpha})(r_\beta - r_{0\beta})\left\{\nabla_\alpha \nabla_\beta f(r)\right\}_{r_\alpha=r_{0\alpha}, r_\beta=r_{0\beta}} + \dots$$

où les indices α et β indiquent que l'opération doit être effectuée pour toute combinaison de α et β remplacés par x, y et z.

Le développement de Taylor en $r_i \sim r$ de l'expression (3.63) du champ ϕ_B s'écrit alors :

$$\phi^B \sim \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i e_i^A \left\{ \frac{1}{r} - r_{i\alpha} \left\{ \nabla_\alpha \frac{1}{r} \right\}_{r_{i\alpha}=0} + \frac{1}{2} r_{i\alpha} r_{i\beta} \left\{ \nabla_\alpha \nabla_\beta \frac{1}{r} \right\}_{r_{i\alpha}=0, r_{i\beta}=0} \right\} + \dots \quad (3.65)$$

Les différents moments multipolaires (charge, dipole, quadrupole) de la molécules A sont définis par [25] :

$$q^A = \sum_i e_i^A \quad \mu_\alpha^A = \sum_i e_i^A r_{i\alpha} \quad \theta_{\alpha\beta}^A = \sum_i e_i^A r_{i\alpha} r_{i\beta} \quad (3.66)$$

En introduisant ces définitions dans l'expression (3.65) du champ ϕ^B et en tronquant les termes d'ordre supérieur à l'ordre 2, on obtient :

$$\phi^B = T q^A - T_\alpha \mu_\alpha^A + \frac{1}{3} T_{\alpha\beta} \theta_{\alpha\beta}^A \quad (3.67)$$

où T sont les tenseurs de couplage multipolaire [26] :

$$T_{\alpha\beta\gamma\dots\nu} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \nabla_\alpha \nabla_\beta \nabla_\gamma \dots \nabla_\nu \left\{ \frac{1}{r} \right\} \quad (3.68)$$

Le développement limité de l'opérateur coulombien W pour r_j proche de r s'écrit :

$$W = \sum_j \phi_j^B e_j^B \simeq e_j^B \left\{ \left(\phi_j^B \right)_{r_j=0} + \left(\nabla_\alpha \phi_j^B \right)_{r_j\alpha=0} r_{j\alpha} + \left(\nabla_\alpha \nabla_\beta \phi_j^B \right)_{r_j\alpha=0, r_j\beta=0} r_{j\alpha} r_{j\beta} + \dots \right\} \quad (3.69)$$

Les différentes dérivées du champ ϕ^B sont obtenus à partir de l'expression (3.67)

3.3 Simulation de l'adsorption de gaz dans un milieu poreux

$$\begin{aligned}\nabla_\alpha \phi_j^B &= T_\alpha q^A - T_{\alpha\beta} \mu_\alpha^A + \frac{1}{3} T_{\alpha\beta\gamma} \theta_{\alpha\beta}^A \dots \\ \nabla_\alpha \nabla_\beta \phi_j^B &= T_{\alpha\beta} q^A - T_{\alpha\beta\gamma} \mu_\alpha^A + \frac{1}{3} T_{\alpha\beta\gamma\nu} \theta_{\alpha\beta}^A \dots\end{aligned}\tag{3.70}$$

En introduisant ces relations dans l'expression (3.69), l'opérateur W s'écrit à l'ordre 2 :

$$W = T q^A q^B + T_\alpha \left\{ q^A \mu_\alpha^B - \mu_\alpha^A q^B \right\} + T_{\alpha\beta} \left\{ \frac{1}{3} \theta_{\alpha\beta}^A q^B + \frac{1}{3} q^A \theta_{\alpha\beta}^B - \mu_\alpha^A \theta_\beta^B \right\} \tag{3.71}$$

L'introduction de ce développement limité de l'opérateur coulombien dans l'expression (3.60) de l'énergie permet d'explicitier les différents termes de l'interaction attractive entre deux molécules ou atomes.

3.3.2.1 Terme coulombien

Si chaque molécule possède un moment multipolaire quelconque (charge, dipole, quadrupole ...) alors l'énergie d'interaction coulombienne est non nulle. Dans le cas de la simulation d'argon (gaz rare), la contribution coulombienne est nulle puisque l'atome ne possède pas de moment multipolaire permanent.

3.3.2.2 Terme d'induction

L'énergie d'induction pour la molécule A s'écrit :

$$U_{ind}^A = -\frac{1}{2} \alpha_{\alpha\beta}^A F_\alpha^B F_\beta^B - \frac{1}{3} C_{\alpha,\beta\gamma}^A F_\alpha^B F_{\beta\gamma}^B - \frac{1}{6} D_{\alpha\beta,\gamma\nu}^A F_{\alpha\beta}^B F_{\gamma\nu}^B \tag{3.72}$$

où α^A , C^A et D^A sont les polarisabilités statiques dipolaire, dipolaire/quadrupolaire et quadrupolaire de la molécule A. Ces polarisabilités définissent la réponse de la distribution de charge de la molécule A à un champ électrique statique F_α^B et un gradient de champ électrique statique $F_{\alpha\beta}^B$ créés par la molécule B.

Les interactions d'induction sont dues à la réponse du nuage électronique de la molécule A au champ créé par la molécule B. L'expression (3.72) est généralement tronquée au premier ordre (i.e. $C_{\alpha,\beta\gamma}^A$ et $D_{\alpha\beta,\gamma\nu}^A \simeq 0$), et l'expression de l'énergie d'induction est simplement :

$$U_{ind}^A = -\frac{1}{2}\alpha_{\alpha\beta}^A F_{\alpha}^B F_{\beta}^B \quad (3.73)$$

Dans le cas d'un atome, cette expression se simplifie encore puisque la polarisabilité α_{α} est isotrope :

$$U_{ind}^A = -\frac{1}{2}\alpha^A F^2 \quad (3.74)$$

3.3.2.3 Terme de dispersion

Le dernier terme attractif du potentiel TrAZ est l'énergie de dispersion, U_{disp}^{AB} , qui provient du couplage entre moments multipolaires non permanents des deux molécules A et B. Il s'agit de corrélations entre les fluctuations instantanées des distributions de charge de chacune des molécules. Le calcul de l'énergie de dispersion est assez complexe et nécessite des calculs perturbatifs dépendant du temps qui montre que l'interaction est décrite par la série :

$$U_{disp}^{AB} = -\left\{ \frac{C_6^{AB}}{r^6} + \frac{C_8^{AB}}{r^8} + \frac{C_{10}^{AB}}{r^{10}} + \dots \right\} \quad (3.75)$$

où r est la distance entre les centres des deux molécules.

Les coefficients de dispersion C_{2n}^{AB} définissent l'énergie d'interaction dipole/dipole (C_6^{AB}), dipole/quadrupole (C_8^{AB}) et dipole/octopole ainsi que quadrupole/quadrupole (C_{10}^{AB}) des deux molécules A et B.

De nombreux potentiels, tel que le potentiel Lennard-Jones, tronquent la série (3.75) à partir du terme en r^{-6} , les termes d'ordre supérieur étant faibles. Dans le cadre de cette thèse, les termes de dispersion pour l'interaction Ar/O ont été calculés jusqu'au terme en r^{-10} inclus. En revanche, l'énergie de dispersion entre atomes Ar/H et Ar/Si a été tronquée au terme en r^{-8} .

Lorsque le champ appliqué à une molécule varie au cours du temps, la réponse de la molécule (polarisabilité) dépend de la fréquence à laquelle la distribution de charge est sollicitée. L'interaction de dispersion entre dans cette catégorie d'effets dynamiques et les coefficients de dispersion doivent donc être estimés à partir de calculs dépendant du temps. Les trois premiers coefficients de dispersion peuvent néanmoins être exprimés à l'aide des polarisabilités statiques α , C et D de chaque molécule [27] :

$$C_6^{AB} = \frac{3}{2} \frac{\eta_1^A \eta_1^B}{\eta_1^A + \eta_1^B} \alpha^A \alpha^B \quad (3.76)$$

3.3 Simulation de l'adsorption de gaz dans un milieu poreux

$$C_8^{AB} = \frac{15}{4} \left[\frac{\eta_1^A \eta_2^B \alpha^A C^B}{\eta_1^A + \eta_2^B} + \frac{\eta_2^A \eta_1^B C^A \alpha^B}{\eta_2^A + \eta_1^B} \right] \quad (3.77)$$

et

$$C_{10}^{AB} = 7 \left[\frac{\eta_1^A \eta_3^B \alpha^A D^B}{\eta_1^A + \eta_3^B} + \frac{\eta_3^A \eta_1^B D^A \alpha^B}{\eta_3^A + \eta_1^B} + \frac{5}{2} \frac{\eta_2^A \eta_2^B C^A C^B}{\eta_2^A + \eta_2^B} \right] \quad (3.78)$$

où les coefficients η_l sont les énergies moyennes associées aux transitions multipolaires entre l'état fondamental de la molécule et l'état excité de moment 2^l -polaire.

Les expressions (3.76), (3.77) et (3.78) montrent que la détermination des coefficients de dispersion repose sur la connaissance des différentes polarisabilités statiques α_l ainsi que des énergies de transition associées η_l .

Tang *et al.* ont montré que l'énergie de transition η_l exprimée en fonction de la polarisabilité α_l est [27] :

$$\eta_l = \sqrt{\frac{S_l(0)}{\alpha_l}} \quad (3.79)$$

où la première règle de somme $S_1(0)$ est le nombre effectif N_{eff} d'électrons polarisables de l'atome.

Pour chaque période du tableau périodique des éléments, le nombre effectif d'électrons polarisables d'un atome isolé (neutre) varie linéairement avec le nombre d'électrons présents en dernière couche. Pour un atome non isolé (partiellement chargé), dans une molécule ou un cristal, le nombre effectif d'électrons polarisables est le nombre d'électrons polarisables de l'atome isolé N_{eff}^0 diminué de la charge partielle q de l'atome dans l'environnement considéré :

$$N_{eff} = N_{eff}^0 - q \quad (3.80)$$

La détermination de η_1 et de N_{eff} permet donc de calculer le coefficient de dispersion C_6 pour tout atome. Le calcul des coefficients C_8 et C_{10} nécessite de connaître les valeurs de η_2 , η_3 , C et D . Les deuxième et troisième règles de somme S_2 , S_3 sont reliées aux énergies de transition quadripolaire η_2 et octopolaire η_3 :

$$S_2(0) = \sqrt{9S_1(0)\alpha} \quad S_3(0) = \frac{15}{2}(9S_1(0)\alpha D^2) \quad (3.81)$$

Les polarisabilités dipolaires et quadrupolaires C et D d'un atome sont obtenues à partir de calculs *ab initio* [28] des coefficients de dispersion C_8 et C_{10} . En identifiant les valeurs obtenues aux expressions (3.77) et (3.78), il est possible d'extraire de ces comparaisons les valeurs des différentes polarisabilités.

La plupart des paramètres que nous venons de discuter sont exprimés en fonction de la polarisabilité statique dipolaire α . Si la polarisabilité d'un atome isolé peut être déterminée expérimentalement, peu d'informations sont disponibles sur la polarisabilité d'un atome dans un environnement donné. Pellenq et Nicholson [10] [29], ont développé un modèle permettant d'estimer la polarisabilité d'un atome dans un environnement quelconque à partir de données expérimentales de spectroscopie Auger.

La validité du traitement perturbatif qui permet d'aboutir à l'expression (3.75) des coefficients de dispersion repose sur l'hypothèse que les molécules ou atomes sont suffisamment distants. Lorsque la distance de séparation diminue, il n'est plus possible de négliger le recouvrement des fonctions d'onde des deux molécules. Tang *et al.* ont montré qu'il est possible d'introduire devant chaque terme de dispersion une fonction "extinction"⁸ qui atténue les différents coefficients C_{2n} lorsque la distance r séparant les deux molécules diminue [27]. Ces fonctions "extinction" sont semi-empiriques et ont la forme d'une fonction gamma incomplète :

$$f_{2n}(r) = 1 - \left(\sum_{k=0}^{2n} \frac{(B^{AB}r)^k}{k!} \right) \exp(B^{AB}r) \quad (3.82)$$

où B^{AB} est un des paramètres de l'interaction répulsive que nous explicitons plus loin.

Les fonctions f_{2n} valent approximativement 1 pour des distances supérieures à la distance d'équilibre des deux molécules et tendent rapidement vers 0 à l'intérieur du puits de potentiel (figure 3.7). La forme complète de l'énergie de dispersion utilisée dans le potentiel TrAZ est donc :

$$U_{disp}^{AB}(r) = - \left\{ f_6(r) \frac{C_6^{AB}}{r^6} + f_8(r) \frac{C_8^{AB}}{r^8} + f_{10}(r) \frac{C_{10}^{AB}}{r^{10}} \right\} \quad (3.83)$$

⁸*Damping function* en anglais

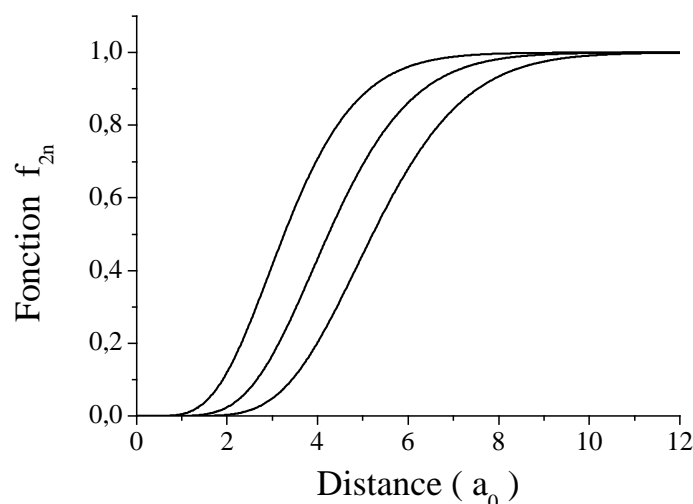


FIG. 3.7 – Fonction extinction des coefficients C_{2n} de l'énergie de dispersion entre un atome d'oxygène et un atome d'argon (*de gauche à droite* : f_6, f_8, f_{10}). La distance entre les deux atomes (abscisse) est en rayon de bohr $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$.

3.3.2.4 Terme de répulsion

L'énergie de répulsion est due à l'interpénétration des nuages électroniques de deux atomes lorsque ceux-ci s'approchent à une distance telle que le recouvrement des orbitales atomiques ou moléculaires devient important. L'énergie d'interaction associée à ce recouvrement d'orbitales ne peut pas être déterminée par un traitement perturbatif mais nécessite des calculs *ab initio* de type Hartree-Fock [30].

Etant donné que le recouvrement des fonctions d'ondes de deux atomes décroît exponentiellement avec la distance séparant les deux atomes⁹, une expression correcte de l'énergie de répulsion entre un atome A et un atome B est :

$$U_{rep}^{AB} = A^{AB} \exp(-B^{AB} r_{AB}) \quad (3.84)$$

Böhm et Ahlrichs ont étudié les paramètres de l'interaction répulsive U_{rep}^{AA} pour deux atomes d'une même espèce A non liés chimiquement [31]. En utilisant les règles de combinaison proposées par Böhm et Ahlrichs, il est possible d'exprimer les paramètres de l'interaction répulsive entre deux atomes A et B de nature différente en fonction des paramètres déterminés dans le cas d'un couple d'atome identique :

⁹Ce résultat provient de ce que les orbitales atomiques décroissent elles mêmes exponentiellement avec la distance r .

$$A^{AB} = \sqrt{A^{AA}A^{BB}} \quad B^{AB} = \frac{2B^{AA}B^{BB}}{B^{AA} + B^{BB}} \quad (3.85)$$

3.3.2.5 Paramètres du potentiel d'interaction TrAZ

La théorie des forces intermoléculaires que nous venons de présenter brièvement permet de déterminer les paramètres du potentiel d'interaction entre un atome (gaz rare) et les espèces partiellement chargées du substrat. Le tableau suivant présente l'ensemble des paramètres utilisés dans le code de simulation pour décrire la partie attractive des interactions entre l'argon (adsorbat) et les différentes espèces du substrat. Les paramètres sont en unités atomiques ($a_0 \simeq 0.529 \text{ Å}$ et $1 \text{ hartree} \simeq 27.2 \text{ eV}$).

	C_6 (hartree/ a_0^6)	C_8 (hartree/ a_0^8)	C_{10} (hartree/ a_0^{10})
Ar/Si	18.79	261.0	-
Ar/O	50.15	966.0	22100
Ar/H	30.20	720.1	-

Les paramètres de l'interaction répulsive utilisés dans le cadre de ce travail sont présentés dans le tableau suivant.

	A (hartree)	B (a_0)
Ar/Si	1422.0	2.0900
Ar/O	711.66	2.0450
Ar/H	20.984	2.0094

3.3.2.6 Transférabilité

Comme son nom l'indique (*Transferable Adsorption in Zeolites*), un des atouts du potentiel TrAZ est qu'il possède un bon degré de transférabilité d'un système physique à un autre i.e. les paramètres associés à un atome (ou plus généralement un site sont indépendants de son environnement chimique. Ce potentiel, initialement développé pour simuler l'adsorption dans des matériaux zeolitiques [30] [32] [33], a ensuite été utilisé pour décrire l'adsorption dans des milieux mésoporeux [34] [35]. Enfin, ce pontentiel permet aussi d'étudier l'adsorption de molécules complexes telles que le xylène [36] [37] [38] ou encore l'eau [39] [40].

3.3.3 Potentiel adsorbat/adsorbat

Dans le cas de l'adsorption de gaz rare, tel que l'argon dans ce travail de thèse, l'interaction adsorbat/adsorbat peut être correctement décrite par un potentiel Lennard-Jones [41] :

$$u(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (3.86)$$

où r est la distance séparant les deux atomes, σ le diamètre de l'atome d'argon et ε la profondeur du puits de potentiel.

Les deux paramètres du potentiel $\sigma = 0.3405 \text{ nm}$ et $\varepsilon = 120 \text{ K}$ ont été ajustés afin de reproduire correctement les propriétés de l'argon en phase dense tridimensionnelle. Notons que ces valeurs sont légèrement différentes de celles obtenues par des calculs *ab initio* d'interaction entre deux atomes d'argon isolés. La différence est due aux termes de dispersion d'un ordre supérieur à l'ordre 6 (interaction dipole/quadrupole, quadrupole/quadrupole, ...) qui ne sont pas décrits explicitement dans le potentiel Lennard-Jones. En fait, le potentiel Lennard-Jones utilisé dans les simulations doit être considéré comme un potentiel effectif dont les paramètres sont ajustés pour tenir compte de manière empirique de toutes les interactions dispersives, qui sont alors regroupés dans un seul terme attractif.

Les isothermes d'adsorption sont généralement présentées en fonction de la pression réduite de gaz (fraction de la pression de vapeur saturante P_0). Afin de comparer les résultats de simulation aux résultats expérimentaux, il est nécessaire de définir la pression de vapeur saturante du fluide étudié en simulation. Kofke a déterminé la relation entre la pression de vapeur saturante P_0 d'un fluide de Lennard-Jones à la température T et les paramètres σ et ε du potentiel [42] :

$$\ln P_0^* = A - \frac{B}{T^* + C} \quad \text{avec } A = 3.31855, B = 7.31828 \text{ et } C = 0.039433 \quad (3.87)$$

où $P_0^* = P_0 \sigma^3$ et $T^* = T/\varepsilon$.

La pression de vapeur saturante de l'argon à 77 K, déterminée par la formule (3.87), est égale à 24984 Pa. Les isothermes calculées par simulation Monte Carlo dans ce travail sont donc présentées en fonction de la pression relative de gaz P/P_0 . La pression de vapeur saturante ainsi calculée est légèrement différente de la valeur mesurée expérimentalement qui vaut 27463 Pa.

3.3.4 Mise en oeuvre de la simulation

3.3.4.1 Boîte de simulation

La technique Monte Carlo décrite au cours de ce chapitre permet de simuler l'adsorption d'un fluide à un potentiel chimique fixé. Les atomes contenus dans l'espace poral sont autorisés à se déplacer et peuvent donc franchir la limite de la boîte de simulation. L'utilisation de conditions périodiques aux limites permet de s'affranchir de cette difficulté. Ainsi, lorsqu'un atome disparaît par une face de la boîte de simulation, il réapparaît "instantanément" à travers la face opposée. Une autre raison d'utiliser des conditions périodiques aux limites est d'éviter les effets de taille finie. Un atome situé au centre d'une boîte de simulation suffisamment large peut être considéré comme plongé dans un environnement représentatif d'un système macroscopique. Sans l'utilisation de conditions périodiques aux limites, un atome situé près d'un bord de la boîte est plongé dans un environnement différent contenant un nombre moins important de voisins dans la direction du bord considéré. Les conditions périodiques aux limites permettent de générer des images des atomes et ainsi de plonger un atome dans un environnement représentatif d'un système macroscopique quel que soit sa position dans la boîte de simulation. Ainsi, l'évaluation des interactions pour une particule donnée A s'effectue sur l'ensemble des particules réelles ou images qui sont contenues dans une boîte de simulation centrée autour de A. Cette condition est appelée condition ou convention d'image minimale et assure que la particule A n'interagisse pas avec plus d'une image d'une autre particule ou avec ses propres images. La convention d'image minimale limite donc le calcul des interactions aux molécules distantes de moins d'une demi boîte de simulation dans chacune des directions cartésiennes.

Les conditions périodiques aux limites évitent donc qu'il existe des effets de surface dus à la limite de la boîte de simulation. Il est néanmoins possible d'étudier un effet de surface en imposant des conditions périodiques uniquement dans deux directions de l'espace. On obtient ainsi une pellicule mince infinie qui possède une surface libre dans une orientation donnée. Dans le cas du pore ouvert à une seule extrémité débouchant sur une surface externe (figure 3.5), la condition périodique selon la direction de l'axe du pore a été brisée de façon à tester les effets introduits par l'embouchure du pore et la surface externe. La limite de la boîte de simulation est alors traitée comme un mur infiniment répulsif et un atome tentant de sortir de la boîte est contraint à rester dans celle-ci après un rebond.

3.3.4.2 Grille d'énergie

L'énergie d'un atome d'adsorbat situé au sein de la matrice poreuse est donnée par le calcul de l'interaction de cet atome avec l'ensemble des autres atomes de la boîte de simulation (adsorbat, substrat). A chaque étape du processus Monte Carlo (déplacement,

3.3 Simulation de l'adsorption de gaz dans un milieu poreux

création ou destruction), la variation d'énergie associée doit être calculée comme la différence de l'énergie de la nouvelle configuration et de l'énergie de l'ancienne configuration. Le calcul des interactions est relativement rapide mais le nombre d'évaluations est très grand. Il est possible de réduire le temps de calcul en utilisant une grille d'énergie pour calculer l'interaction d'un atome adsorbé avec les atomes du substrat. Il s'agit de réaliser un maillage de l'espace de la boîte de simulation et de déterminer en chaque site, l'énergie d'interaction entre les atomes du substrat et un atome d'adsorbat qui serait situé en ce point. L'utilisation de cette grille est rendue possible par l'immobilité des atomes du substrat dans le cas de ces simulations. La précision de l'énergie obtenue à partir de la grille peut être augmentée en effectuant une interpolation linéaire des valeurs associées aux sites encadrant la position exacte de l'atome d'adsorbat. Le maillage utilisé pour les simulations présentées dans ce travail est de 100^3 et correspond, étant donné la taille de la boîte de simulation, à un pas de $0,1\text{ nm}$ ou $0,15\text{ nm}$ selon la direction considérée (maille orthorhombique). L'utilisation de potentiels atome/atome permet de ne pas avoir à déterminer la forme analytique de l'interaction entre un atome d'adsorbat et l'ensemble du substrat qui peut, dans le cas d'une géométrie de pore non cylindrique, se révéler difficile. Ainsi, il suffit de sommer l'interaction d'un atome d'adsorbat avec tous les atomes du substrat pour déterminer l'énergie de cet atome. En particulier, ceci permet de décrire directement les effets de courbure : un atome situé à proximité d'un substrat en forme d'angle interagit nécessairement avec plus d'atomes que lorsque la surface est plane. Nous verrons aux chapitres suivants que cette description permet de simuler l'adsorption de gaz dans des pores de morphologie complexe tel qu'un pore présentant une constriction.

3.3.4.3 Etapes de thermalisation/production

A partir du premier état de la chaîne de Markov (configuration initiale du système), l'ensemble du système va évoluer au cours de la simulation vers un état d'équilibre que l'on considère atteint lorsque les grandeurs physiques telle que le nombre d'atomes contenus dans la boîte de simulation fluctue autour de leur valeur moyenne. L'ensemble d'une simulation Monte Carlo peut donc être décomposée en deux étapes dites de thermalisation et de production. Au cours de l'étape de thermalisation, le système n'est pas à l'équilibre et on observe l'évolution des grandeurs physiques vers leur valeur à l'équilibre. Lorsque l'équilibre est atteint, les valeurs moyennes sont remises à 0 et commence alors l'étape de production. Seules les valeurs moyennes calculées au cours de l'étape de production ont un sens physiques puisque les valeurs calculées à partir de l'étape de thermalisation sont dépendantes de l'état initial de la chaîne de Markov. La figure 3.8 présente un exemple de l'évolution du nombre de particules au cours de chacune des étapes.

L'utilisation de moyennes sur un ensemble des répliques du système pour en déterminer les propriétés physiques entraîne une erreur statistique. Cette erreur peut être estimée en calculant la variance de la grandeur F à laquelle on s'intéresse :

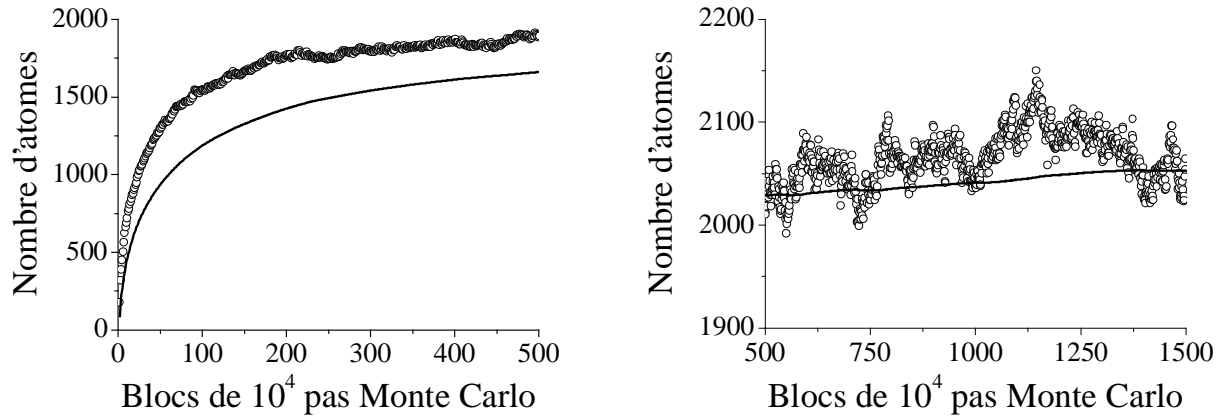


FIG. 3.8 – Evolution du nombre de particules adsorbées sur un substrat plan au cours de l'étape de thermalisation (à gauche) et au cours de l'étape de production (à droite). Le symbole (o) indique la valeur à chaque bloc Monte Carlo ($= 10^4$ pas Monte Carlo), la ligne continue indique la valeur moyenne mise à jour à chaque bloc et calculée avec l'ensemble des valeurs obtenues aux blocs précédents.

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N F_i^2 - \langle F_i \rangle^2 \quad (3.88)$$

F_i étant la valeur de la grandeur F pour la $i^{\text{ème}}$ réplique du système.

L'utilisation de la formule 3.88 pour déterminer les propriétés physiques du système suppose que les répliques du système peuvent être considérés indépendants. Or, nous avons vu que les états de la chaîne de Markov ne sont pas indépendants puisque chacun dépend de l'état précédent. Pour contourner cette difficulté, la moyenne n'est pas calculée à partir de chacun des états de la chaîne mais est effectuée sur les états engendrés tous les 10^4 pas Monte Carlo (bloc). Le nombre de blocs effectués détermine la précision que l'on obtient sur la valeur moyennée. En pratique, un nombre de 10^5 pas Monte Carlo (soit 10 blocs) par particule présente en moyenne dans le système permet d'obtenir une erreur relative assez faible, de l'ordre de 1 % sur le nombre moyen de particules et de 0,5 % sur l'énergie du système.

3.3.4.2 Biais

Dans les ensembles statistiques, la convergence vers l'état d'équilibre est effective lorsque toutes les grandeurs non fixées et en particulier dans l'ensemble Grand Canonique, l'énergie et le nombre de particules, fluctuent chacune autour de leur valeur moyenne. Un bon nombre de simulations Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique se sont révélées très performantes par exemple pour décrire le phénomène d'adsorption dans le

3.3 Simulation de l'adsorption de gaz dans un milieu poreux

cas d'adsorbats simples confinés dans des solides microporeux comme les zéolithes (solides cristallins microporeux ayant des pores. En revanche, dans le cas d'adsorbats plus complexes (benzène, xylène, chaînes d'alcanes), la méthode de Monte Carlo classique, telle qu'elle vient d'être décrite, peut échouer en raison de trop faibles taux d'acceptation des tentatives de création et de destruction. Le risque est alors que le système reste piégé dans une région de l'espace des configurations. Dans ce type d'études (confinement ou phase tridimensionnelle dense), l'insertion de molécules pose un problème crucial. En effet, dans une simulation Monte Carlo Grand Canonique standard, les particules sont insérées à une position aléatoire dans la cellule de simulation. Pour des fluides atomiques, la probabilité pour qu'une particule soit insérée dans une position favorable (pas de répulsion importante avec les atomes voisins) est forte. Cependant, cette probabilité tend vers zéro lorsque l'on tente d'insérer une molécule anisotrope dans une phase dense. Cette difficulté est rencontrée dans toutes les situations où l'on cherche à étendre l'application des méthodes de simulation moléculaire à des systèmes complexes. La solution de ce problème consiste à modifier la façon dont on sonde l'espace des configurations, en cherchant à échantillonner préférentiellement les régions de l'espace qui contribuent le plus à la moyenne thermodynamique du processus étudié. On corrige ensuite dans l'expressions des probabilités d'accepter un pas Monte Carlo donné, le biais statistique ainsi introduit.

D'une manière générale, la forme et les caractéristiques de l'espace des configurations dépendent énormément du système étudié. Il faut alors trouver une méthode adéquate qui permet de sonder cet espace de la façon la plus exhaustive possible. Pour des simulations d'objets complexes dans l'Ensemble Grand Canonique, il est courant d'utiliser un biais configurationnel ou orientationnel pour les pas de création et de destruction. L'algorithme de biais configurationnel développé par Smit *et al.* (1995) est parfaitement adapté pour pallier au problème de la convergence des différentes méthodes de Monte-Carlo appliquées au cas des molécules complexes linéaires ou ramifiées en phase dense [43]. Les alcanes sont l'exemple le plus simple de ce type de molécules complexes. Cette méthode permet de biaiser la statistique en insérant les particules dans une région de l'espace des configurations favorable énergétiquement c'est à dire de façon non aléatoire [36] [37] [44]. On utilise différents biais statistiques suivant la ramification de la molécule considérée. La méthode préconisée par Smit et Siepmann pour l'insertion de chaînes flexibles consiste à insérer la molécule centre d'interaction par centre d'interaction. Un deuxième type de biais dit orientationnel peut être mis en œuvre lorsqu'on simule des molécules sphériques rigides. Dans le cas de l'insertion d'une molécule, la méthode va consister à engendrer k orientations aléatoires ($k=10$) et à choisir la nouvelle configuration r_j parmi les k essais selon un critère énergétique [45].

Dans le cas de simulations de fluides atomiques telles que celles présentées dans cette thèse, un biais possible consiste à réduire le volume V dans lequel les créations sont essayées. Dans le cas de simulations Monte Carlo classiques, ces créations sont tentées de manière uniforme dans tout le volume de la boîte de simulation périodique. Prenons l'exemple de l'adsorption dans un solide microporeux de type zéolithe ; une grande partie

de ce volume est occupé par les atomes de la charpente zéolithique et est inaccessible aux molécules adsorbées. On va alors estimer un volume accessible V_{acc} , dans lequel seront tentées les créations. C'est cette nouvelle valeur V_{acc} qui devra être utilisée, au lieu de V dans les expressions donnant les probabilités d'acceptation des créations et des destructions. En phase homogène, des créations seront tentées uniquement dans des régions de volume accessibles qui peuvent recevoir une nouvelle molécule, compte tenu des positions des molécules déjà présentes. Ce type de biais a été proposé dans les années 1980 par Mezei [46]. Sa mise en œuvre dans les simulations consiste à vérifier que l'endroit où on tente une création est le centre d'une cavité vide de rayon $R \geq R_c$, avec R_c la plus petite distance entre molécules du système : V doit être remplacé par le volume du sous-espace formé par tous les points qui sont au centre d'une cavité vide de rayon supérieur à R_c . Ce volume est donné par $VP_c(N)$ où $P_c(N)$ est la probabilité de trouver, dans une configuration comportant N molécules, une cavité qui convienne. Cette probabilité $P_c(N)$ est évaluée au cours de la simulation en tirant une centaine de points aléatoirement répartis dans le volume accessible et en calculant la proportion de ces points qui correspond au centre d'une cavité vide. Cette probabilité est remise à jour au cours de la simulation.

3.3.5 Exemple de l'adsorption d'argon dans un pore cylindrique

La figure 3.9 présente les isothermes d'adsorption d'argon à 77 K obtenues par simulation Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique pour des pores cylindriques infiniment longs d'un rayon de 2,0 nm et 3,0 nm. On observe l'adsorption d'un film jusqu'à une pression de 0,28 P_0 pour le pore de rayon 2,0 nm où se produit la condensation du fluide (discontinuité de la quantité adsorbée). Pour le pore de rayon 3,0 nm, la pression de condensation se situe à une pression supérieure de 0,71 P_0 . La désorption du fluide pour chaque pore se produit à une pression inférieure à la pression de condensation et conduit à la présence d'une boucle d'hystérésis dans le cycle adsorption/désorption. Les processus de désorption s'effectuent à des pressions proches de la pression spinodale du liquide. Nous avons indiqué au chapitre 2 que ce résultat est dû au fait que les pores sont de longueur infinie et qu'il n'existe donc pas d'interface gaz/liquide réelle. Ainsi, cette absence d'une zone de nucléation de la phase gazeuse implique que la transition s'effectue à la pression en dessous de laquelle la phase liquide devient instable (limite de métastabilité). Néanmoins, la pression de désorption du pore de rayon 2,0 nm ($P = 0,14 P_0$) est différente de celle observée pour le pore de rayon 3,0 nm ($P = 0,33 P_0$). Ce résultat montre que la pression de désorption spinodale est affectée par la dimension du pore et ne correspond pas à la pression spinodale tridimensionnelle. Ce résultat a pu être observé dans le cas de calculs de fonctionnelle de densité réalisées pour des pores de petites dimensions. Dans le cas de pores d'un diamètre supérieur à 5 nm, la pression de désorption ne dépend plus de la taille du pore et l'on retrouve la valeur tridimensionnelle [47].

3.3 Simulation de l'adsorption de gaz dans un milieu poreux

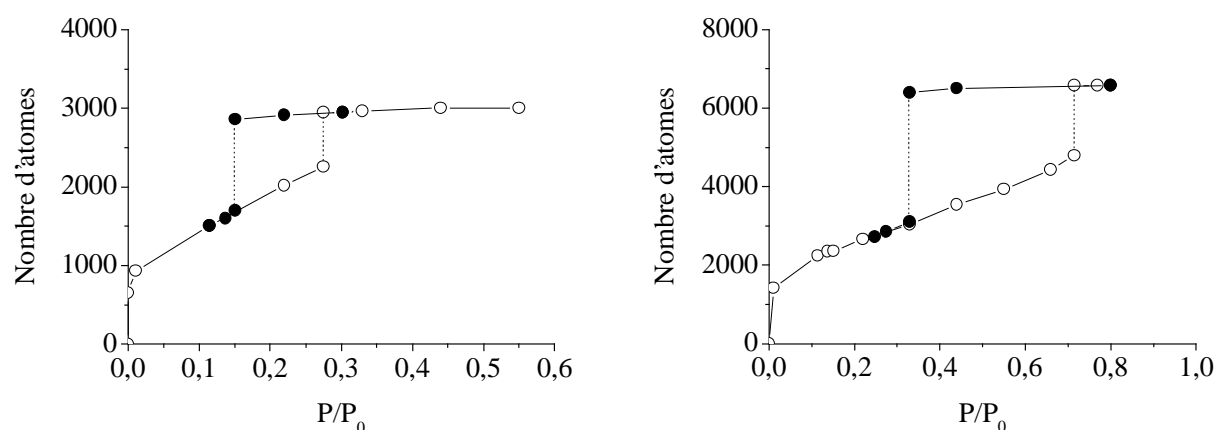


FIG. 3.9 – Adsorption (\circ) et désorption (\bullet) Ar (77 K) dans un pore cylindrique de longueur infinie : (a) rayon $R_0 = 2,0 \text{ nm}$, (b) rayon $R_0 = 3,0 \text{ nm}$ (simulations Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique).

La figure 3.10 présente des configurations de la chaîne de Markov obtenus à différentes pressions pour le pore de rayon $2,0 \text{ nm}$. Ces configurations sont des états particuliers mais représentatifs du système qui permettent d'étudier le mécanisme d'adsorption/condensation au sein du pore. On observe avant condensation l'épaississement du film adsorbé puis l'occupation de l'ensemble du pore par les atomes d'argon après condensation.

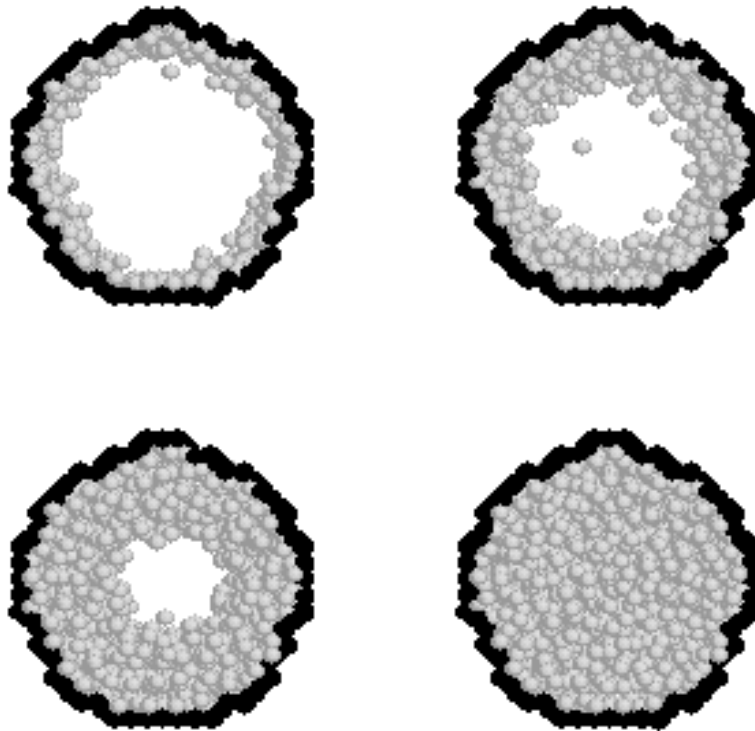


FIG. 3.10 – Configurations des atomes d’argon adsorbés à 77 K dans un pore cylindrique de rayon 2,0 nm. Les sphères noires correspondent aux atomes d’hydrogène qui délimite la surface du pore, les sphères blanches sont les atomes d’argon. Les pressions sont (*de gauche à droite, puis de bas en haut*) $10^{-2} P_0$; 0,11 P_0 , 0,27 P_0 et 0,30 P_0 .

3.3 Simulation de l'adsorption de gaz dans un milieu poreux

Les états de la chaîne de Markov permettent d'obtenir des informations sur la structure de la phase adsorbée. A partir des positions des atomes, il est possible de déterminer le profil de densité de la phase adsorbée ainsi que la fonction de corrélation de paires. La figure 3.11 présente le profil de densité radial de l'argon adsorbé à 77 K et à une pression de $0,22 P_0$ dans un pore cylindrique de rayon $2,0 \text{ nm}$. Les oscillations de densité à la surface du pore révèle l'organisation en couche des atomes adsorbés. La valeur moyenne des pics de densité est égale à la densité tridimensionnelle $\rho_0 = 1,49 \text{ g/cm}^3$ de l'argon à 77 K (phase dense). La fonction de corrélation de paire (figure 3.11) de l'argon a été déterminée à une pression supérieure à la pression de condensation ($P = 0,66 P_0$). Dans le cas d'un système tridimensionnel, la fonction de corrélation de paire tend à l'infini vers 1. Dans le cas d'un système confiné, la limite finie du système ($R=2,0 \text{ nm}$) conduit évidemment à l'annulation de la fonction de corrélation de paire pour des valeurs de r supérieures au diamètre du pore. Pour s'affranchir de cet effet, le calcul de la fonction présentée sur la figure 3.11 a été déterminée en se limitant aux atomes situés à une distance inférieure à $0,5 \text{ nm}$ de l'axe du pore. La fonction $g(r)$, calculée pour des valeurs de r jusqu'à $1,5 \text{ nm}$, présente des pics de probabilité dont l'intensité décroît avec la distance et tend avant la limite physique du système vers 1. Cette fonction de corrélation est caractéristique d'un liquide [48] puisqu'on observe un ordre à courte distance (2-3 plus proches voisins). Les pics de probabilité sont distants d'une valeur proche de la distance moyenne entre atomes d'argon dans la phase dense tridimensionnelle ($\simeq 0,34 \text{ nm}$).

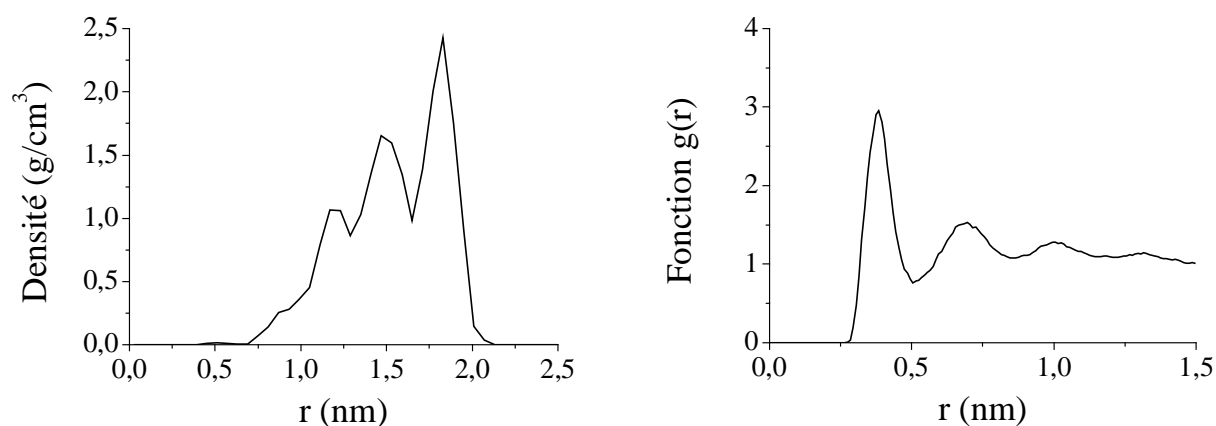


FIG. 3.11 – Etude de la structure de l'argon adsorbé à 77 K dans un pore de rayon $2,0 \text{ nm}$ (simulation Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique). *A gauche* : Profil de densité $\rho(r)$ ($P = 0,22 P_0$). *A droite* : Fonction de corrélation de paire $g(r)$ ($P = 0,66 P_0$).

Nous avons vu au cours du deuxième paragraphe de ce chapitre que les simulations Monte Carlo effectués dans l'ensemble grand canonique permettent d'estimer la chaleur isostérique d'adsorption à partir des fluctuations du nombre d'atomes adsorbés et de l'énergie du système (3.54). La figure 3.12 présente, pour le pore de rayon $2,0 \text{ nm}$, la chaleur isostérique d'adsorption Q_{st} en fonction du nombre d'atomes adsorbés ainsi que les différentes contributions adsorbat/substrat et adsorbat/adsorbat. Le nombre d'atomes à

été normalisé au nombre d'atomes contenus dans le pore après condensation. Nous avons aussi reporté la courbe de chaleur isostérique d'adsorption déterminée expérimentalement par Neimark *et al.* pour un échantillon MCM 41 [49] présentant des pores d'un diamètre similaire. L'allure générale de la chaleur isostérique d'adsorption observée en simulation est identique au comportement obtenu expérimentalement. On observe la décroissance de la chaleur isostérique d'adsorption lorsque le recouvrement du substrat par les atomes d'argon devient important. La "bosse" observée expérimentalement correspond à la condensation du gaz dans les pores. Ces points expérimentaux, qui correspondent aux brusques augmentations de la quantité adsorbée le long de la branche d'adsorption, ont pu être obtenus parce que l'échantillon présente une dispersion en tailles de pore (même si celle-ci est faible dans le cas des oxydes céramiques MCM 41). Dans le cas des simulations que nous présentons, l'unicité de la taille du pore ne permet pas de voir un tel effet car la condensation du fluide correspond alors à un saut de la quantité adsorbée et qu'il est donc impossible de placer des points intermédiaires. Pour des taux de remplissage du milieu poreux supérieur à 0,55, la chaleur isostérique d'adsorption déterminée par simulation Monte Carlo est en bon accord avec les résultats expérimentaux ($Q_{st} \sim 8,5 \text{ kJ/mol}$). Les simulations Monte Carlo permettent de distinguer les contributions adsorbat/substrat et adsorbat/adsorbat de la chaleur isostérique d'adsorption. L'évolution de ces différentes contributions indique que si la chaleur isostérique d'adsorption due aux interactions adsorbat/substrat chute rapidement dès les très basses pressions, la partie adsorbat/adsorbat augmente, quant à elle, pour atteindre à un taux de remplissage autour de 0,5 la chaleur de liquéfaction de l'argon à 77 K ($\sim 6,5 \text{ kJ/mol}$). Dans le cas des simulations Monte Carlo, la valeur de la chaleur isostérique d'adsorption à faible taux d'adsorption est $16,5 \text{ kJ/mol}$. Une autre mesure expérimentale de chaleur isostérique d'adsorption, effectuée par Grillet et Llewellyn indique plutôt une valeur de $13,5 \text{ kJ/mol}$ [50]. Ce désaccord entre simulations moléculaires et expériences peut avoir différentes origines :

- Nous avons déjà mentionné au début de ce troisième paragraphe que les matrices poreuses préparées pour les simulations présentent une densité surfacique de groupes OH supérieure à la densité déterminée pour les échantillons MCM 41 expérimentaux. Cette différence de chimie de surface contribue sans doute à expliquer le désaccord obtenu entre les chaleurs isostériques d'adsorption expérimentale et de simulation.
- Il est possible que les matrices poreuses utilisées en simulation ne reproduisent pas la texture de la surface des échantillons expérimentaux : la procédure d'amorphisation du pore engendre, par le déplacement aléatoire des atomes, des "trous" à la surface du substrat qui constituent des sites d'adsorption préférentiels. La présence d'une telle rugosité de surface augmente alors significativement la quantité adsorbée ainsi que l'énergie d'adsorption aux basses pressions.

Afin de reproduire la chaleur isostérique d'adsorption expérimentale, nous aurions pu ajuster les paramètres des potentiels utilisés dans les simulations Monte Carlo. Un tel travail sort du cadre de cette étude et nous avons choisi de conserver les différents potentiels adsorbat/substrat en l'état. Enfin, notons que ce désaccord entre expériences

3.3 Simulation de l'adsorption de gaz dans un milieu poreux

et simulations Monte Carlo reste surprenant puisque les potentiels utilisés ont permis dans des travaux précédents effectués par Pellenq et al. [34] [35] de reproduire la chaleur isostérique d'adsorption d'argon dans un verre poreux de silice (vycor).

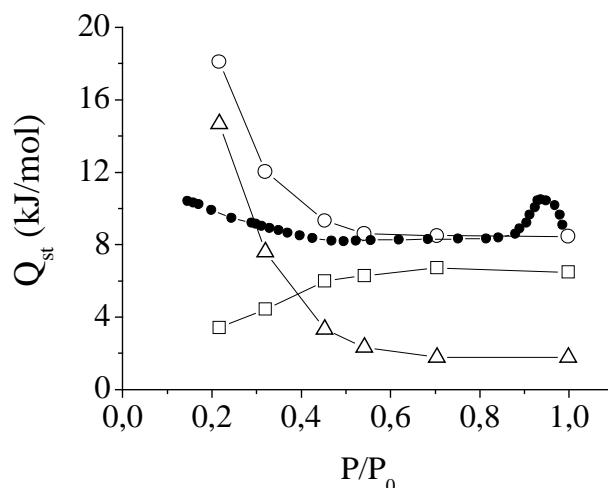


FIG. 3.12 – Chaleur isostérique d'adsorption en kJ/mol en fonction du nombre réduit d'atomes présents dans un pore de rayon 2,0 nm : (○) Simulations Monte Carlo, (●) Expérience MCM 41 (Réf. [49]). Les différentes contributions adsorbat/adsorbat et adsorbat/substrat de la chaleur isostérique déterminée par simulation sont représentées par les symboles (□) et les symboles (△) respectivement.

Les pressions de condensation (argon, 77 K) déterminées par simulation Monte Carlo et observées expérimentalement avec des oxydes céramiques MCM 41 [51] sont comparées pour différents rayons de pore sur la figure 3.13. Nous présentons aussi les pressions de condensation obtenues par le modèle CDP que nous avons présenté au chapitre 2. Il semble que, dans le cas de l'argon à 77 K, le modèle CDP ne reproduise pas correctement les pressions d'évaporation observées expérimentalement alors qu'un bon accord est obtenu pour les pressions de condensation. Nous avons observé au chapitre 2 le résultat contraire dans le cas de l'adsorption d'argon à 87 K et d'azote à 77 K. Un bon accord est observé entre les données de simulations et les résultats expérimentaux. Ceci semble indiquer que les différents états de la chaîne de Markov engendrés dans les simulations Monte Carlo constituent un bon échantillonnage de l'espace des phases du système (pas de blocage cinétique). De plus, Monson a montré que les simulations de dynamique moléculaire et de type Monte Carlo donnent pour l'adsorption de gaz dans des mésopores des résultats identiques [52]. Ces deux résultats indiquent que le nombre de pas Monte Carlo effectués dans ce type de simulations est suffisant pour reproduire les observations expérimentales et les données obtenues par des méthodes ne reposant pas sur des moyennes d'ensemble statistique.

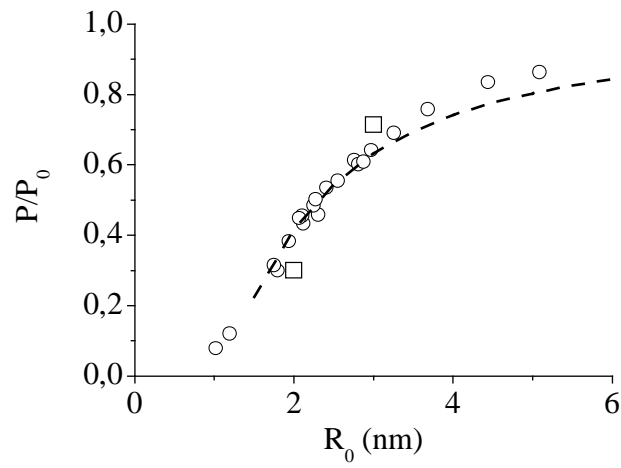


FIG. 3.13 – Pressions de condensation de l'argon confiné à 77 K dans des pores MCM 41 : (○) Expériences [51], (□) Simulations Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique, (- - -) Modèle CPD.

Bibliographie

- [1] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet, *Physique Statistique*, Hermann, Paris (1989).
- [2] N. Pottier, *Physique statistique hors d'équilibre : équation de Boltzmann, réponse linéaire*, Cours de l'école doctorale de Physique de Paris, <http://www.lpthe.jussieu.fr/dea/Ecole.Doctorale> (2000).
- [3] G. Bruhat, *Thermodynamique*, Sixième édition, Masson et C^{ie}, Paris (1968).
- [4] P. Viot, *Simulation numérique en physique statistique*, Cours de l'école doctorale de Physique de Paris, <http://www.lpthe.jussieu.fr/dea/Ecole.Doctorale> (2002).
- [5] M. Hayoun, *La Méthode de Monte Carlo Metropolis*, Cours de l'école Simulation Numérique en Matière Condensée, Paris (2001).
- [6] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller et E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [7] M. P. Allen et D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications, Oxford (1987).
- [8] D. Frenkel et B. Smit, *Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications*, Academic Press, Boston-Londres (1996).
- [9] D. Nicholson et N. G. Parsonage, *Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption*, Academic Press, Londres (1982).
- [10] R. J-M. G. Pellenq, Thesis, Imperial College of Science, Technology and Medicine (University of London) (1994).
- [11] R. J.M. Pellenq, S. Rodts, V. Pasquier, A. Delville et P. Levitz, *Adsorption* **6**, 241 (2000).
- [12] H. Landmesser, H. Kosslick, W. Storek et R. Frick, *Solid State Ionics* **101-103**, 271 (1997).
- [13] H. Naono, M. Hakuman, T. Tanaka, N. Tamura et K. Nakai, *J. Coll. Inter. Sci.*, **225**, 411 (2000).
- [14] J. Puibasset et R. J.M. Pellenq, *J. Chem. Phys.*, accepté.
- [15] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Troisième édition, Cornell University, Ithaca (1960).
- [16] P. Politzer et H. J. Weinstein, *J. Chem. Phys.* **71**, 4218 (1979).

- [17] K. Van Genechten, W. Mortier et P. Geerlings, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1278 (1986).
- [18] R. J.M. Pellenq et D. Nicholson, *J. Phys. Chem.* **98**, 13339 (1994).
- [19] V. Lachet, Thèse, Université Paris XI (1998).
- [20] R. J.M. Pellenq, B. Tavitian, D. Espinat et A. H. Fuchs, *Langmuir* **12**, 4768 (1996).
- [21] V. Lachet, A. Boutin, R. J.M. Pellenq, D. Nicholson et A. H. Fuchs, *J. Chem. Phys.* **100**, 9006 (1996).
- [22] V. Lachet, A. Boutin, B. Tavitian et A. H. Fuchs, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 9224 (1998).
- [23] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, *Mécanique Quantique*, Tome **II**, Troisième édition, Hermann, Paris (1986).
- [24] P. Lorrain et D. Corson, *Electromagnetic Fields and Waves*, Deuxième édition, W. H. Freeman and Co., San Francisco (1970).
- [25] C. F. J. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, Volume **1**, Seconde édition, Elsevier, Amsterdam (1973).
- [26] A. D. Buckingham, *Intermolecular Interactions : From Diatomics to Biopolymers*, édité par B. Pullman, John Wiley and sons, Chichester-New York-Brisbane-Toronto (1978).
- [27] K. T. Tang, J. M. Norbeck et P. R. Certain, *J. Chem. Phys.* **64**, 3063 (1976).
- [28] A. J. C. Varandas et J. Dias da Silva, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **82**, 593 (1986).
- [29] D. Nicholson et R. J.M. Pellenq, *Advances in Colloid and Interface Science* **76-77**, 179 (1998).
- [30] T. J. Grey, Thesis, Imperial College of Science, Technology and Medicine (University of London) (2001).
- [31] H. J. Böhm et R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **77**, 2028 (1982).
- [32] A. Boutin, R. J.M. Pellenq et D. Nicholson, *Chem. Phys. Lett.* **219**, 484 (1994).
- [33] D. Douguet, R. J.M. Pellenq, A. Boutin, A. H. Fuchs et D. Nicholson, *Mol. Sim.* **17**, 255 (1996).
- [34] R. J-M. Pellenq, B. Rousseau et P. E. Levitz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1207 (2001).
- [35] R. J.M. Pellenq et P. Levitz, *Mol. Phys.*, **100**, 2059 (2002).
- [36] V. Lachet, A. Boutin, B. Tavitian et A. H. Fuchs, *Faraday discuss.*, **106**, 307 (1997).
- [37] V. Lachet, A. Boutin, B. Tavitian et A. H. Fuchs, *Langmuir*, **15**, 8678 (1999).
- [38] V. Lachet, S. Buttefey, A. Boutin et A. H. Fuchs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 80 (2001).
- [39] J. Puibasset et R. J. M. Pellenq, Accepté pour publication dans *Proceedings of the 6th Int. Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VI)*, Alicante, Spain, May 8-11 (2002).

- [40] S. Buttefey, A. Boutin et A. H. Fuchs, *Studies in Surf. Sci. and Catalysis*, **135**, 155 (2001).
- [41] J. E. Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 333 (1932).
- [42] D. A. Kofke, *Adv. Chem. Phys.* **105**, 405 (1999).
- [43] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications*, Academic Press, Boston (1996).
- [44] F. Porcheron, Thèse, Université Paris XI (2001).
- [45] R. F. Cracknell, D. Nicholson, N. G. Parsonage et H. Evans, *Mol. Phys.* **71**, 931 (1990).
- [46] M. Mezei, *Mol. Phys.* **40**, 901 (1980).
- [47] E. Kierlik, communication privée (2001).
- [48] J. P. Hansen et I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*, Deuxième édition, Academic Press, New York (1986).
- [49] A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, M. Grün, F. Schüth et K. K. Unger, *J. Coll. Interface Sci.* **207**, 159 (1998).
- [50] Y. Grillet et P. Llewellyn, *The Surface Properties of silicas*, Ed. André P. Legrand, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Weiheim, Brisbane, Singapore, Toronto (1998).
- [51] M. Kruk et M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4732 (2002).
- [52] L. Sarkisov et P. A. Monson, *Langmuir*, **17**, 7600 (2001).

Deuxième partie

Introduction

L'objectif de cette thèse est d'étudier les mécanismes d'adsorption qui conduisent à la condensation/évaporation d'un fluide dans un pore de dimension mésoscopique et ainsi comprendre l'origine de l'irréversibilité de la transition gaz/liquide en présence d'un confinement. En 1938 Cohan explique l'irréversibilité du phénomène dans le cas de pores cylindriques ouverts aux deux extrémités en associant, à l'adsorption une interface gaz/liquide cylindrique (formée par le film adsorbé sur la surface du pore), et à la désorption, une interface hémisphérique (si mouillage parfait) entre le liquide qui occupe le pore et le gaz (chapitre 2, paragraphe 3). A l'adsorption, la configuration de basse densité (coexistence d'un film adsorbé avec le réservoir de gaz) peut persister de manière métastable au delà de la pression de transition. La transition s'effectue alors à une pression, dite critique, donnée par l'équation de Kelvin dans laquelle on introduit une forme de ménisque cylindrique. Due à la présence de l'interface gaz/liquide qui constitue une zone de nucléation de la phase gazeuse, la désorption s'effectue à l'équilibre thermodynamique dont la pression est donnée par l'équation de Kelvin dans laquelle on introduit une forme de ménisque hémisphérique.

Un tel raisonnement prévoit en revanche la réversibilité de la transition dans le cas d'un pore ouvert à une seule extrémité en attribuant la même interface hémisphérique durant l'adsorption et la désorption. Le système ne peut persister de manière métastable à l'adsorption puisque le fond du pore constitue une zone de nucléation de la phase liquide qui impose que la transition s'effectue à l'équilibre thermodynamique.

Les calculs de gaz sur réseau [1] et les simulations Monte Carlo [2] soulignent cet effet majeur de la présence d'une interface gaz/liquide puisque la désorption d'un fluide confiné dans un pore de longueur infinie (absence d'une interface gaz/liquide physique) se produit à la limite de métastabilité alors que dans le cas de pores de longueur finie, la désorption se produit à la pression d'équilibre thermodynamique.

Nous avons vu au chapitre 1 que le silicium mésoporeux présente un certain nombre de propriétés intéressantes dans le cadre de l'étude du phénomène de condensation capillaire puisqu'il s'agit d'un matériau ordonné bien caractérisé [3]. L'absence d'interconnexions entre les pores de ce matériau ainsi que la possibilité d'estimer la distribution de tailles de pore font de ce matériau un bon candidat pour tester les différents modèles et théories qui décrivent la condensation capillaire dans une assemblée de pores indépendants.

La figure 3.14 présente une isotherme d'adsorption d'azote obtenue à 77 K pour une membrane de silicium poreux (pore ouvert aux deux extrémités). La distribution de tailles de pore de l'échantillon est centrée autour de 13 nm et présente une dispersion importante (± 6 nm). Le cycle adsorption/désorption présente une large boucle d'hystérésis de forme dissymétrique qui correspond au type H2 dans la classification de l'IUPAC [4] et au type E dans la classification proposée par De Boer [5]. La quantité d'azote adsorbée augmente brusquement durant la condensation capillaire du fluide dans les pores qui se produit pour des pressions comprises entre $0,55 P_0$ et $0,8 P_0$. Lorsque tous les pores sont remplis de la phase dense ($P > 0,8 P_0$), la quantité adsorbée ne croît plus et il faut attendre la pression de vapeur saturante P_0 pour observer la condensation tridimensionnelle du fluide dans la cellule d'analyse. La branche de désorption, située à des pressions plus faibles que les pressions de condensation, a une pente plus importante que la branche d'adsorption et confère un aspect dissymétrique aux boucles d'hystérésis.

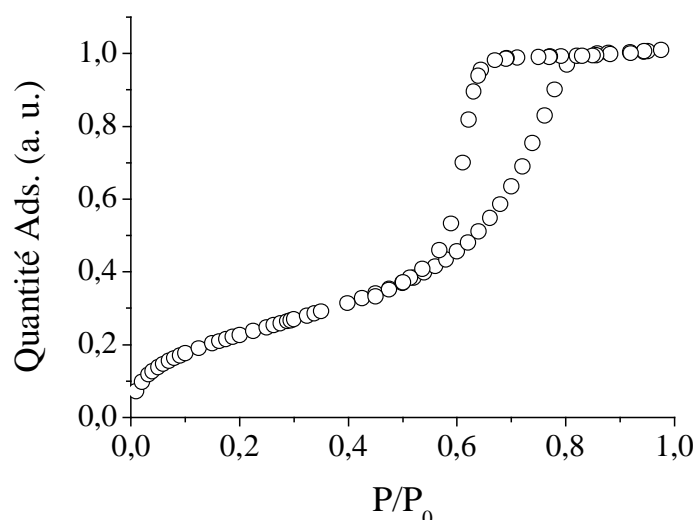


FIG. 3.14 – Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K obtenue pour une couche de silicium poreux présentant des pores ouverts aux deux extrémités.

Etant donné la largeur de la distribution de tailles de pore de l'échantillon, la raideur de la branche de désorption est surprenante et une telle dissymétrie de boucle d'hystérésis n'est pas attendue dans le cadre des modèles et théories décrivant la condensation capillaire dans une assemblée de pores indépendants. En effet, pour une distribution de tailles de pore donnée, le modèle mésoscopique de Cohan (Chapitre 2, paragraphe 2) prédit des branches d'adsorption et de désorption de pentes similaires. De plus, les calculs de fonctionnelles de densité menés dans des pores indépendants de différentes tailles par Ball *et al.* confirme que la boucle d'hystérésis attendue, en supposant la désorption à l'équilibre thermodynamique, est plutôt symétrique [6]. La raideur de la branche de désorption observée expérimentalement semble indiquer que ce processus ne peut pas être décrit par une approche de pores cylindriques indépendants au sein desquels la désorption du fluide

se produirait à la pression d'équilibre thermodynamique [7].

A l'instar du silicium poreux, les oxydes céramiques MCM 41 (chapitre 1, paragraphe 6) ont permis de reposer en termes simples la question de l'origine du phénomène de condensation capillaire et de son irréversibilité. La figure 3.15 présente l'isotherme d'adsorption d'azote (77 K) obtenue pour un échantillon MCM 41. Les pores du matériau MCM 41 sont cylindriques et quasi-monodisperses d'une taille d'environ 9,0 nm [8].

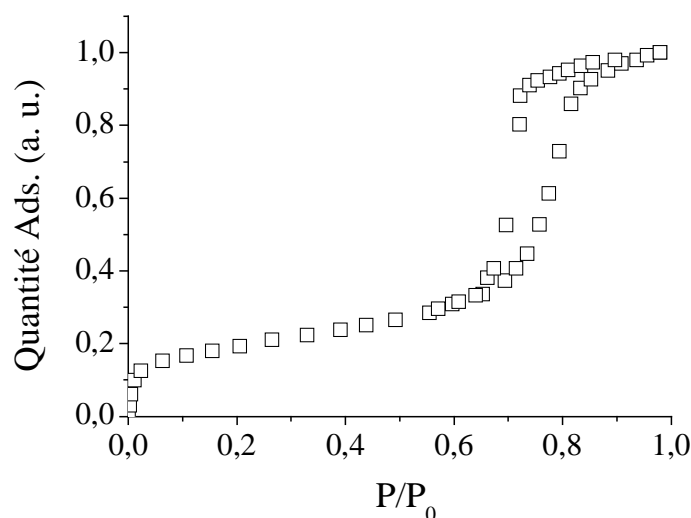


FIG. 3.15 – Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K obtenue pour un échantillon MCM 41 dont le diamètre des pores est 9,0 nm. D'après [8].

Un résultat important ressort de la comparaison des isothermes d'adsorption obtenues pour l'échantillon de silicium poreux et l'échantillon MCM 41 qui présentent similairement des pores ouverts aux deux extrémités. Même si les pores de l'échantillon MCM 41 sont plus petits que la dimension moyenne des pores du silicium poreux, la condensation s'effectue à une pression légèrement supérieure à la pression de condensation observée pour les pores du silicium poreux. Ce résultat montre que l'irrégularité (non circularité) des pores du silicium poreux a un effet important sur la pression de condensation du fluide dans les pores [9].

L'ensemble des chapitres suivants traitent des questions soulevées par les résultats expérimentaux qui viennent d'être brièvement présentés. Le quatrième chapitre de ce mémoire présente une étude de l'adsorption de gaz dans des pores de différentes dimensions et de différentes morphologies. Nous discutons l'effet de la taille du pore mais aussi l'effet de la morphologie du pore (angles, dissymétrie) sur l'épaisseur moyenne du film adsorbé. Enfin, ce chapitre présente une étude de l'effet de la rugosité des parois du pore sur l'adsorption de gaz.

L'objectif du travail présenté au cours du quatrième chapitre est d'obtenir une description valide de l'interface gaz/liquide avant condensation du fluide et ainsi de pouvoir

étudier l'effet de la morphologie du pore sur la pression de condensation au cours du cinquième chapitre. En étudiant expérimentalement et par simulation l'adsorption/condensation de gaz dans des pores ouverts à une ou aux deux extrémités, nous discutons la conjecture proposée par Cohan ; l'objectif étant de revisiter les mécanismes de condensation dans des pores de dimension mésoscopique. Enfin, ce chapitre a également pour objet l'étude de l'origine de l'irréversibilité de la transition gaz/liquide dans des pores mésoscopiques. En particulier, nous présentons une discussion du statut des processus de désorption. Cette partie comporte notamment une étude des boucles d'hystérésis obtenues pour différents gaz simples (N_2 , Ar, Kr).

Bibliographie

- [1] U. Marini Bettolo Marconi et F. Van Swol, *Phys. Rev. A*, **39**, 4109 (1989).
- [2] M. W. Maddox et K. E. Gubbins, *Langmuir*, **11**, 3988 (1995).
- [3] B. Coasne, A. Grosman, C. Ortega et M. Simon, *Phys. Rev. Lett.*, **88** 256102 (2002).
- [4] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, P. A. Pierotti, J. Rouquerol et T. Siemieniewska *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
- [5] J. H. De Boer in *The structure and Properties of Porous Materials*, Eds. D. H. Everett, F. S. Stone, Butterworths, p 68, Londres (1958).
- [6] P. C. Ball et R. Evans, *Langmuir*, **5**, 714 (1989).
- [7] B. Coasne, A. Grosman, N. Dupont-Pavlovsky, C. Ortega et M. Simon, *Mat. Res. Soc. Proc.*, Vol. **651** (2001).
- [8] A. Sayari, M. Kruk, M. Jaroniec et I. L. Moudrakovski, *Adv. Mater.*, **10** 1376 (1998).
- [9] B. Coasne, A. Grosman, N. Dupont-Pavlovski, C. Ortega et M. Simon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3** 1196 (2001).

Chapitre 4

Physisorption de gaz dans un milieu mésoporeux

Ce chapitre traite de la physisorption de gaz à la surface de mésopores. Une des motivations de ce travail relève des applications pratiques de l'adsorption isotherme de gaz dans le domaine de la caractérisation des solides poreux [1] [2]. D'un point de vue plus fondamental, l'étude de l'évolution de l'épaisseur du film adsorbé en fonction de la pression de gaz concerne la description quantitative du phénomène de condensation capillaire. En effet, nous avons vu au chapitre 2 le rôle central du film adsorbé à la surface des pores et de sa stabilité thermodynamique dans le phénomène de condensation capillaire [3] [4]. Dans des pores de géométrie simple (pore fente, cylindrique), de nombreuses études théoriques et numériques (simulations moléculaires) ont montré que la pression de transition gaz/liquide dans des pores de dimension supérieure à 8 nm est correctement décrite par l'équation de Kelvin pourvu que le rayon du pore R_0 soit remplacé par le rayon du pore diminué de l'épaisseur du film adsorbé ($R_0 - t$) [5]. Enfin, Saam *et al.* ont proposé que la pression de condensation capillaire soit déterminée par la limite de stabilité du film adsorbé à la surface du pore [6]. L'interprétation des résultats expérimentaux dans le cadre de ces prédictions théoriques est souvent limitée par les hypothèses faites sur la géométrie des pores (pore fente, cylindrique, longueur infinie, description continue du substrat, surface lisse, ...). Il devient alors nécessaire de s'intéresser à l'adsorption de gaz à la surface de pores d'une géométrie non idéale et présentant par exemple des défauts morphologiques.

Les deux objectifs de ce chapitre sont (i) de définir à partir des quantités adsorbées à la pression P l'épaisseur du film adsorbé $t(P)$ et (ii) d'obtenir une description valide de l'interface gaz/adsorbat dans le cas de pores de différentes tailles et différentes morphologies. La première partie a pour objet d'introduire le concept de film adsorbé (t -plot) et de présenter les résultats obtenus pour le silicium mésoporeux. La deuxième partie de ce chapitre présente une étude de l'effet de confinement. La troisième partie traite de l'effet de la rugosité de surface (microporosité) sur la physisorption de gaz. Nous avons aussi étudié l'effet d'une rugosité étendue en traitant le cas d'un pore présentant une constriction. Dans une quatrième partie, nous discutons l'effet de la morphologie du pore

en considérant des pores de section non circulaire (hexagonale, ellipsoïdale). Enfin, l'ensemble des résultats obtenus permettront de discuter dans la dernière partie la validité de la théorie Frenkel Halsey Hill et du modèle BET que nous avons présentés au chapitre 2.

Lorsqu'on étudie le phénomène de physisorption, la quantité pertinente n'est pas la quantité adsorbée brute (nombre de molécules) qui dépend de la surface d'adsorption du matériau, mais l'épaisseur moyenne du film adsorbé. Pour extraire l'épaisseur du film adsorbé à partir d'une isotherme d'adsorption, il est donc nécessaire de connaître la morphologie du matériau pour obtenir sa surface d'adsorption [7]. Dans le cas d'un substrat plan, l'épaisseur moyenne du film adsorbé $t(P)$, à une pression P donnée, est simplement reliée à la quantité adsorbée $N(P)$ par :

$$N(P) = \rho t(P) S_{ads} \quad (4.1)$$

où S_{ads} est la surface d'adsorption et ρ la densité, en molécules par unité de volume, de l'adsorbat.

Lorsqu'on s'intéresse à l'adsorption dans un milieu poreux ayant des pores de quelques nanomètre de diamètre, l'équation (4.1) ne peut rendre compte de l'effet de la courbure des pores. L'adsorption d'une monocouche sur la paroi du pore conduit en effet à une diminution de la surface d'adsorption pour la monocouche suivante. Le cylindre est la seule géométrie de pore permettant de traduire de manière exacte une quantité adsorbée en une épaisseur de film. Supposons un pore de rayon R_0 et de longueur L , il est possible de prendre en compte l'effet de la courbure du pore et l'équation donnant, à une pression P , la quantité adsorbée en fonction de l'épaisseur du film adsorbé sur la surface du pore t_{R_0} devient [8] [9] :

$$N(P) = \rho \pi L \left[R_0^2 - \left(R_0 - t_{R_0}(P) \right)^2 \right] \quad (4.2)$$

L'ensemble des deux équations (4.1) et (4.2) permettent de définir ce que l'on nomme dans la littérature le t -plot (ou t -curve) et qui correspond à l'épaisseur statistique moyenne de la couche adsorbée à la surface d'un substrat.

Les équations (4.1) et (4.2) soulignent que la conversion d'une quantité adsorbée en une épaisseur de film requiert la connaissance de la densité ρ de la phase adsorbée. Cette densité est généralement choisie comme étant égale à la densité ρ_0 de la phase liquide 3D. La justification de cette hypothèse est donnée par les travaux de diffusion de neutrons effectués sur des expériences d'adsorption *in situ*. Coulomb *et al.* [10] ont montré que la signature de l'azote adsorbé dans une matrice MCM 41 consistait en la présence d'un maximum de l'intensité diffusée autour d'un vecteur d'onde $Q \simeq 1,80 \text{ \AA}^{-1}$ dans les spectres de l'intensité diffusée. Ce résultat, obtenu quelque soit la quantité adsorbée, correspond bien à la distance moyenne entre molécules d'azote dans la phase liquide 3D

($\simeq 3,5 \text{ \AA}$). Les longueurs de cohérence de la phase, traduites par la largeur du pic observé sont pour différentes quantités adsorbées de l'ordre de $L_{coher.} \simeq 20 - 25 \text{ \AA}$. De telles valeurs indiquent que l'organisation des molécules N_2 adsorbées est caractérisée par un ordre à courte distance tel que celui de la phase dense homogène.

Les pores du silicium mésoporeux dont les sections sont non circulaires permettent d'étudier l'effet de la morphologie du pore (présence d'angle, dissymétrie) sur l'adsorption de gaz, et ce, de manière relativement simple puisque le matériau est constitué d'une assemblée de pores non connectés et bien caractérisés (cf. chapitre 1) par microscopie électronique en transmission (MET). Le périmètre et la section de chaque pore de la couche poreuse sont extraits d'une analyse numérique d'un cliché MET en vue de plan. La somme de l'ensemble des périmètres, multipliée par la longueur des pores, est une estimation de la surface géométrique de l'échantillon poreux (chapitre 1). La distribution de tailles de pore obtenue pour une couche de silicium de porosité 70 % [11] est montrée sur la figure 1.15(b) du chapitre 1. La taille de chaque pore a été estimée à partir de sa section comme le diamètre d'un cercle d'aire identique. La dimension moyenne des pores de la couche est de 25 nm . La dispersion en tailles de pores, donnée par la largeur à mi-hauteur des distributions, est de l'ordre de la moitié de la dimension moyenne des pores, soit $\pm 13 \text{ nm}$ pour l'échantillon de porosité 70 %.

A partir des expériences d'adsorption d'azote (77 K) menées pour la couche de porosité 70 % (figure 4.1(a)), nous avons estimé jusqu'au point d'ouverture de la boucle d'hystérésis ($P \sim 0,65 P_0$) deux épaisseurs de film adsorbé. En utilisant la distribution de tailles de pore, la quantité adsorbée a été convertie à l'aide de l'équation (4.2) en une épaisseur de film adsorbé couvrant la surface des pores [12]. Cette conversion suppose donc que les pores du silicium poreux peuvent être assimilés à des cylindres. La deuxième épaisseur de film a été déterminée *via* l'équation (4.1) et correspond au rapport de la quantité adsorbée et de la surface géométrique de la couche poreuse (estimée à partir des périmètres des sections de pore). Nous avons supposé (i) la densité de la phase adsorbée égale à la densité tridimensionnelle de l'azote liquide ρ_0 et (ii) l'épaisseur du film adsorbé indépendante de la taille du pore :

$$N(P) = \rho_0 \pi L \sum_i \left[R_0^i{}^2 - \left(R_0^i - t_{R_0}(P) \right)^2 \right] \quad (i) \quad (4.3)$$

$$t_{R_0}(P) = t(P) \quad \forall R_0 \quad (ii)$$

Les deux estimations de l'épaisseur du film adsorbé sont comparées sur la figure 4.1(b). L'utilisation de la distribution de tailles de pore (hypothèse de pores de forme cylindrique) conduit à un film adsorbé apparent plus épais que celui déterminé *via* la surface géométrique de la couche poreuse (estimée à partir des périmètres des pores). Ce résultat provient de ce que la distribution de tailles de pore ne rend évidemment pas compte de l'ensemble de la surface d'adsorption de l'échantillon. La validité de l'équation (4.2) proposée pour un pore cylindrique et que nous avons utilisée pour déterminer l'épaisseur

du film adsorbé à partir de la distribution de tailles de pore, dépend donc de l'écart de la section des pores à une géométrie parfaitement cylindrique. Dans le cas de pores de section non circulaire, tels que ceux du silicium mésoporeux, la forme polygonale et dissymétrique de la section augmentent significativement la surface spécifique du matériau et l'assimilation de ceux-ci à des pores cylindriques conduit à une erreur importante. Ce résultat montre que la connaissance de la dimension moyenne des pores n'est pas suffisante pour déterminer l'épaisseur du film adsorbé à partir des expériences d'adsorption de gaz.

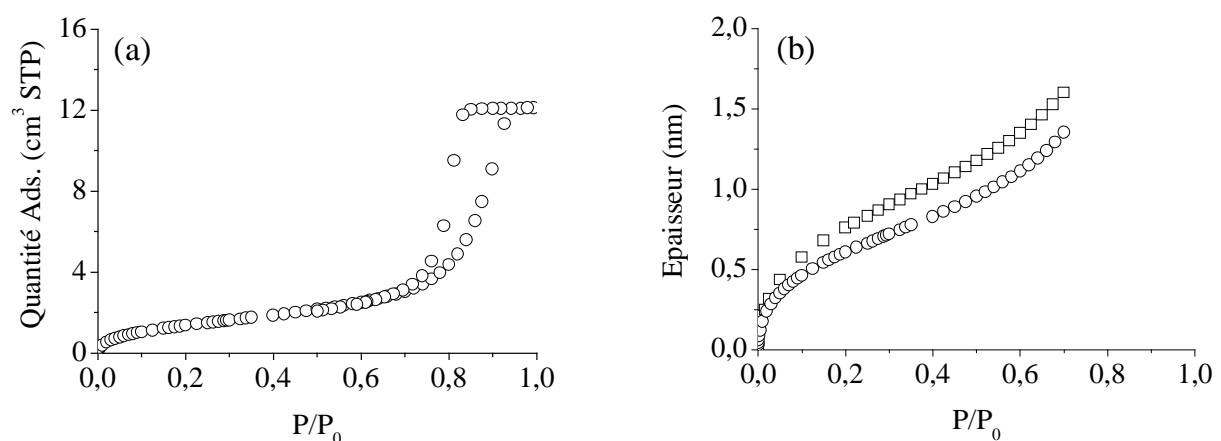


FIG. 4.1 – (a) Isotherme d'adsorption d'azote mesurée à 77 K dans une couche de silicium mésoporeux (porosité 70 %). (b) Epaisseur du film adsorbé dérivée de l'isotherme d'adsorption montrée en (a) : (□) à partir de la distribution de tailles de pore cylindrique d'une section équivalente à celle des pores réels, (○) à partir de la surface géométrique de la couche poreuse.

L'équation (4.1) permet de rendre compte de l'ensemble de la surface d'adsorption mais donne une estimation inférieure de l'épaisseur du film adsorbé puisque elle néglige l'effet de la courbure du pore. En effet, nous avons déjà noté que l'augmentation de l'épaisseur du film adsorbé conduit à une diminution de la surface d'adsorption. Considérons un pore cylindrique de rayon R_0 et de longueur L à la surface duquel est adsorbée une quantité $N(P)$ lorsque la pression de gaz est P . $t_c(P)$ et $t(P)$ sont les épaisseurs de film adsorbé, déterminées à partir de $N(P)$ *via* l'équation (4.1) et l'équation (4.2) respectivement. $t(P)$ est donc l'épaisseur réelle du film adsorbé dans le pore cylindrique alors que $t_c(P)$, qui ne tient pas compte de l'effet de diminution de la surface d'adsorption, est une sous-estimation de $t(P)$. Ces deux estimations de l'épaisseur du film adsorbé sont simplement reliées par :

$$t_c(P) = t(P) - \frac{t^2(P)}{2R_0} \quad (4.4)$$

Dans le cas d'un pore cylindrique, l'erreur relative inhérente à l'utilisation de l'équation (4.1) est donc :

$$\frac{\Delta t(P)}{t(P)} = \frac{t(P)}{2R_0} \quad (4.5)$$

Ainsi, pour la couche de porosité 70 % dont les pores ont un rayon moyen de 12,5 nm, la correction pour tenir compte de la diminution de la surface au cours de l'adsorption reste très faible. A une pression de 0.7 P_0 où le film a une épaisseur de 1,0 nm (figure 4.1), cette correction est alors maximale et vaut 0,05 nm. Nous attendons donc que l'effet de la courbure du pore sur l'épaisseur du film adsorbé $t(P)$ soit négligeable pour de grands mésopores tels que ceux du silicium poreux. Dans le cas de mésopores de petites dimensions, tels que les oxydes céramiques MCM 41, cet effet devient important et il est nécessaire de corriger les fonctions $t(P)$ obtenues ou d'utiliser, lorsque la géométrie des pores le permet, l'équation 4.2 proposée pour un cylindre.

Nous avons jusqu'ici considéré que l'épaisseur du film adsorbé à une pression P est indépendante de la taille du pore. Afin de justifier *a posteriori* une telle hypothèse, nous avons réalisé une étude de l'effet du confinement sur la physisorption de gaz dans un milieu mésoporeux. Ce travail fait l'objet du paragraphe suivant.

4.1 Effet du confinement sur la physisorption

Dans cette section nous présentons une étude de l'effet du confinement sur la physisorption de gaz à la surface de mésopores. D'un point de vue expérimental, les pores des oxydes céramiques MCM 41 présentent une morphologie plus simple que celle des pores du silicium poreux qui permet de traduire exactement la quantité adsorbée à une pression donnée en une épaisseur de film homogène couvrant la surface du pore. D'autre part, l'unicité de la dimension des pores des échantillons MCM 41 permet, pour une taille de pore R_0 donnée, d'étudier de façon simple et quantitative le comportement de cette épaisseur de film en fonction de la pression [13]. En complément de cette étude expérimentale, nous avons réalisées des simulations Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique d'adsorption d'argon (77 K) dans des pores cylindriques de différents diamètres qui permettent de discuter l'effet du confinement sur l'épaisseur du film adsorbé. Enfin, nous avons aussi menée une telle étude à partir des prédictions du modèle phénoménologique proposé par Celestini, Denoyel et Pellenq.

4.1.1 Discussion expérimentale d'un effet de confinement

La figure 4.2 présentent les épaisseurs de film d'argon déterminées à partir des isothermes d'adsorption (77 K) obtenues par Kruk *et al.* [14] pour différentes matrices MCM 41. La conversion de la quantité adsorbée en une épaisseur de film a été obtenue à l'aide de l'équation (4.2) qui permet de rendre compte de l'effet de la courbure des pores. Les différents t-plots expérimentaux sont présentés sur la figure 4.2. La brusque divergence des épaisseurs de film adsorbé correspond à la condensation capillaire du fluide au sein des pores et ne représente donc pas *a priori* une épaisseur de film adsorbé. Il est généralement admis que la condensation capillaire est signalée par une rupture de pente de la quantité adsorbée. Nous discutons un peu plus loin la validité de cette hypothèse. La comparaison des t-plots obtenus expérimentalement indique que l'épaisseur du film adsorbé, avant condensation, est similaire pour des pores d'un diamètre supérieur à 4,0 nm. Pour des pores de diamètre inférieur à 4,0 nm, l'épaisseur du film adsorbé croît lorsque la taille du pore décroît. Une étude similaire effectuée pour l'argon à 87 K [15] montre que ces résultats restent valables à une telle température. Il semble donc que l'on puisse définir un diamètre critique, autour de 4 nm, au delà duquel il n'existe pas d'effet de confinement sur la physisorption de gaz.

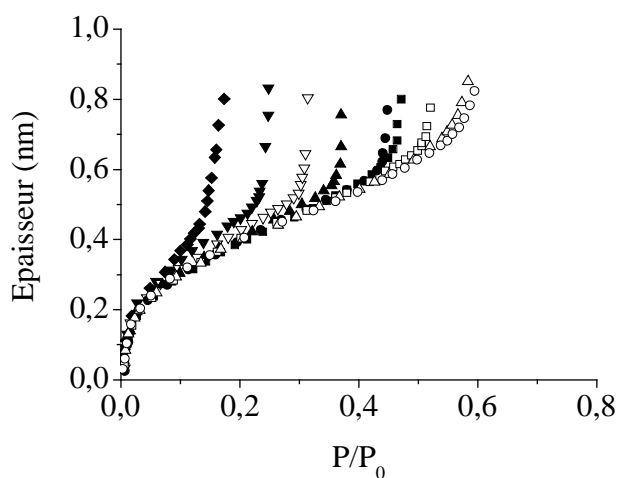


FIG. 4.2 – Epaisseurs des films Ar adsorbés à 77 K dans des oxydes céramiques MCM 41 présentant des pores de différents diamètres : 6,0 nm (\circ), 5,5 nm (\triangle), 4,8 nm (\square), 4,5 nm (\blacksquare), 4,2 nm (\bullet), 3,9 nm (\blacktriangle), 3,5 nm (∇), 3,2 nm (\blacktriangledown) et 2,6 nm (\blacklozenge). La divergence des courbes correspond *a priori* à la condensation capillaire du fluide au sein des échantillons et ne représente donc pas une épaisseur de film adsorbé. La limite entre le phénomène d'adsorption et le phénomène de condensation capillaire est signalée par la rupture de pente. D'après [14].

Kruk *et al.* ont mené une étude expérimentale similaire pour l'adsorption d'azote à 77 K dans différentes matrices MCM 41 [16]. Les épaisseurs de film adsorbé obtenues

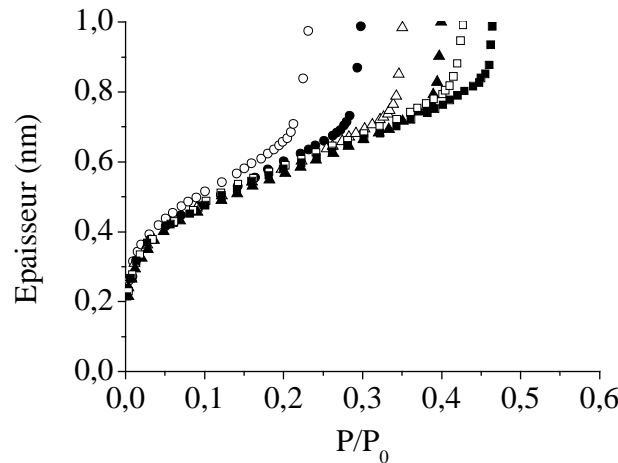


FIG. 4.3 – Epaisseurs des films N_2 adsorbés à 77 K dans des oxydes céramiques MCM 41 présentant des pores de différents diamètres : 5,6 nm (■), 5,3 nm (□), 4,9 nm (▲), 4,6 nm (△), 4,2 nm (●) et 3,9 nm (○). La divergence des courbes correspond *a priori* à la condensation capillaire du fluide au sein des échantillons et ne représente donc pas une épaisseur de film adsorbé. La limite entre le phénomène d'adsorption et le phénomène de condensation capillaire est signalée par la rupture de pente. D'après [16].

sont présentées sur la figure 4.3. Les films adsorbés obtenus pour l'azote à 77 K sont légèrement plus épais que ceux extraits pour l'argon à la même température. Cet écart est d'environ 2 à 2,5 Å. De manière similaire au cas de l'argon à 77 K, les résultats de Kruk *et al.* montrent qu'il existe un diamètre critique en dessous duquel la fonction $t(P)$ s'écarte du comportement obtenu pour des pores de diamètre supérieur. Cette valeur, identique pour l'argon et l'azote, se situe autour d'un diamètre de 4 nm correspondant à une dizaine de diamètres de l'adsorbat. Ce résultat semble indiquer que l'effet du confinement est indépendant du couple adsorbat/substrat considéré. Enfin, notons que dans le cas de l'argon cette valeur est indépendante de la température.

4.1.2 Simulation Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique

Après les résultats expérimentaux et les prédictions du modèle CDP, les simulations Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique constituent une troisième voie d'étude de l'effet du confinement sur la physisorption de gaz. Nous avons simulé l'adsorption d'argon à 77 K dans des pores cylindriques de différents diamètres mésoscopiques [17]. L'ensemble des étapes de modélisation nécessaire à la mise en oeuvre de ces simulations a été présenté dans le chapitre 3. Les profils de densité des atomes Ar adsorbés dans un pore cylindrique montre que la structure de l'adsorbat est proche de celle de la phase dense tridimensionnelle (chapitre 3, paragraphe 3). En effet, même si la phase adsorbée présente des oscillations de densité à proximité de la surface du pore qui traduisent la

4.1 Effet du confinement sur la physisorption

mise en couche des atomes, les pics de densité ont une valeur moyenne proche de la densité tridimensionnelle de l'argon à 77 K ($\rho \sim 1,45 \text{ g/cm}^3$). Il est alors possible d'intégrer le profil de densité et de convertir, à l'aide de la densité tridimensionnelle de l'argon à 77 K, le nombre d'atomes adsorbés en une épaisseur de film adsorbé. La figure 4.4 illustre le principe de cette modélisation à l'aide d'une configuration de l'argon adsorbé dans un pore de diamètre 4,0 nm et du profil de densité correspondant. Cette détermination de l'épaisseur du film adsorbé $t(P)$ correspond à l'équation (4.2) proposée dans le cas d'un pore de section circulaire. En particulier, cette modélisation est identique à celle utilisée dans le cas des résultats expérimentaux de Kruk *et al.* que nous avons présentés au début de ce paragraphe.

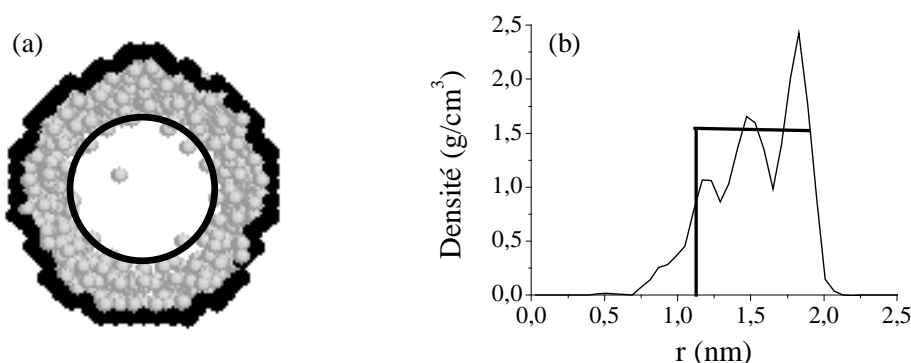


FIG. 4.4 – (a) Configuration à l'équilibre des atomes Ar adsorbés à 77 K dans un pore cylindrique de diamètre 4,0 nm (Simulation GCMC). Les sphères noires correspondent aux atomes d'hydrogène qui délimitent la surface du pore, les sphères blanches sont les atomes Ar. (b) Profil de densité correspondant à la configuration montrée en (a). Le trait continu indique dans chaque cas l'épaisseur du film adsorbé obtenu d'après la modélisation proposée.

La figure 4.5 présente l'évolution avec la pression des films adsorbés à 77 K dans des pores cylindriques infiniment longs de diamètre 4,0 nm, 6,0 nm et 10,0 nm. Les pores sont de nature silicique et ont été obtenus par la procédure décrite au chapitre 3 (paragraphe 3) de ce manuscrit. Nous avons aussi reporté les données obtenues par simulation d'adsorption sur un plan qui constitue un système de référence. Les dimensions du substrat plan (10,0 nm \times 10,0 nm) sont rendues infinies par l'application de conditions périodiques aux limites. Les simulations moléculaires indiquent qu'il n'existe pas d'effet de confinement sur la physisorption pour un pore cylindrique de diamètre 10,0 nm, puisque l'épaisseur du film adsorbé est similaire à celle obtenue pour le substrat plan. En revanche, pour des pores de dimension inférieure ou égale à 6,0 nm, la figure 4.5 montre que l'épaisseur du film croît lorsque la taille du pore décroît. Plus exactement, la pente de l'épaisseur du film adsorbé est, à une pression donnée, d'autant plus grande que la taille du pore est petite. Ce résultat est qualitativement en accord avec les expériences d'adsorption réalisées par Kruk *et al.* et les prédictions du modèle CDP. Le diamètre au delà duquel l'épaisseur du film adsorbé est indépendante du confinement est légèrement

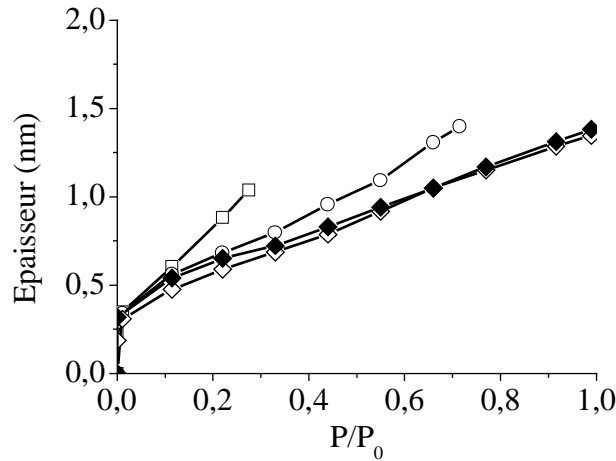


FIG. 4.5 – Simulations GCMC : Epaisseur du film Ar adsorbé (77 K) dans un pore de diamètre 4,0 nm (□), 6,0 nm (○), 10,0 nm (◇). (◆) indique l'épaisseur du film adsorbé obtenu pour un substrat plan.

supérieur dans le cas des simulations GCMC (6,0 nm) mais reste proche de la valeur que nous avons obtenue précédemment (4,0 nm). Etant donné la difficulté d'estimer pour les t-plots expérimentaux la limite du domaine de physisorption (initiation du phénomène de condensation), nous ne discutons pas cet écart et retenons uniquement que les différentes approches considérées montrent que le diamètre critique correspond à une dizaine de diamètres de l'adsorbat.

Avant de conclure cette étude de l'effet du confinement sur l'adsorption de gaz dans un solide mésoporeux, nous faisons ici un aparté afin de comparer quantitativement les épaisseurs de film adsorbé obtenues par simulation et expérimentalement. La figure 4.6 compare pour deux pores de diamètre 4,0 nm et 6,0 nm, l'épaisseur du film adsorbé obtenue par simulation et déterminée expérimentalement. Pour chaque diamètre de pore envisagé, les simulations Monte Carlo surestiment la fonction $t(P)$ observée expérimentalement. Ce désaccord a sans doute plusieurs origines que nous présentons maintenant. (i) Nous avons vu que la chaleur isostérique d'adsorption obtenue par simulation surestime à bas taux de recouvrement du substrat la valeur déterminée expérimentalement (chapitre 3, figure 3.12). Ce résultat semble indiquer que les potentiels utilisés dans les simulations sont trop forts et conduisent à des épaisseurs de films adsorbés plus épais que ceux observés expérimentalement. (ii) Il est possible que les matrices poreuses utilisées en simulation ne reproduisent pas la texture de la surface des échantillons expérimentaux : la procédure d'amorphisation du pore engendre, par le déplacement aléatoire des atomes (chapitre 2, paragraphe 3) des trous à la surface du substrat qui constituent des sites d'adsorption préférentiels et augmentent ainsi significativement la quantité adsorbée. Même si ces sites sont peu nombreux (~ 200), ils peuvent en effet représenter une part non négligeable du petit nombre d'atomes traités en simulation (quelques milliers) et expliquer une partie du désaccord sur les épaisseurs

4.1 Effet du confinement sur la physisorption

du film adsorbé entre simulation et expérience. Notons néanmoins que les épaisseurs $t(P)$ déterminées expérimentalement semblent très faibles; inférieures à deux monocouches à une pression de $0,5 P_0$ (pour l'argon). En effet, les calculs de fonctionnelle de densité effectuées par Neimark dans le cas de l'adsorption d'argon à 77 K montrent que l'adsorption de la deuxième monocouche s'effectue à une pression de $0,27 P_0$ [18]. Ce résultat théorique est en désaccord important avec les t-plots expérimentaux montrés sur la figure 4.6. Enfin, les simulations GCMC d'adsorption d'argon dans des pores de graphite (effectuées par Maddox et Gubbins), dont l'interaction avec l'argon est plus faible que dans le cas de la silice, confirment que l'épaisseur du film adsorbé avant condensation est supérieure à trois monocouches [19]. Nous avons reporté sur la figure 4.6 quelques épaisseurs de film adsorbé qu'ont obtenues Maddox et Gubbins. (iii) Il semble que l'incertitude sur l'estimation du diamètre des pores des échantillons MCM 41 (quelques angstroms) conduisent à des erreurs importantes sur l'épaisseur du film adsorbé obtenu expérimentalement. Ainsi, une sous estimation du diamètre des pores conduit à une épaisseur de film adsorbé inférieure à l'épaisseur réelle. Findenegg *et al.* ont récemment proposé une étude de l'épaisseur du film adsorbé dans des pores MCM 41 par diffusion de neutrons aux petits angles [20]. Leur étude reporte que la barre d'erreur sur l'épaisseur du film peut être de l'ordre de 3 Å et est due à l'incertitude sur la taille des parois du matériau (l'incertitude relative $\Delta t/t$ est l'incertitude sur la taille du pore $\Delta R/R$). Une illustration des erreurs liées à cette incertitude est la non superposition des isothermes d'adsorption obtenues indépendamment par Kruk *et al.* [14] et Morishige *et al.* [21] pour un oxyde céramique MCM 41 censé présenter des pores d'un même diamètre (4,2 nm). Morishige *et al.* observe la condensation du fluide à une pression relative de $0,4 P_0$ contre $0,46 P_0$ pour Kruk *et al.*. Ainsi, si le désaccord entre les résultats de simulation et les données expérimentales est en relatif important, l'écart absolu (au plus un atome) peut être en partie expliqué par les différentes causes que nous venons de proposer.

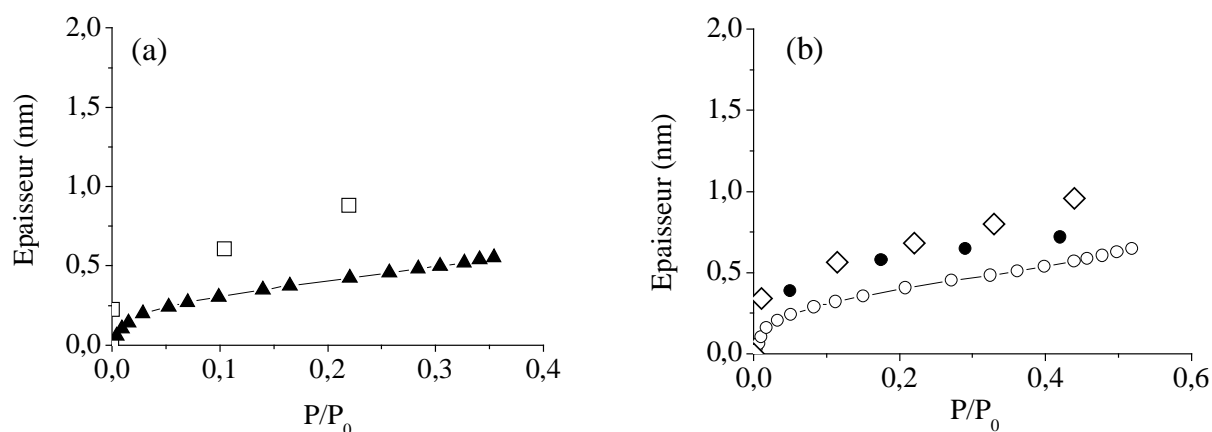


FIG. 4.6 – (a) Épaisseur du film Ar adsorbé (77 K) dans un pore MCM 41 de diamètre 4,0 nm : Simulation GCMC (\square), Expérience (\blacktriangle). (b) Épaisseur du film Ar adsorbé (77 K) dans un pore MCM 41 de diamètre 6,0 nm : Simulation GCMC (\diamond), Expérience (\circ). (\bullet) Données extraites des simulations de Maddox et Gubbins pour l'adsorption Ar à 77 K dans un pore cylindrique de graphite de diamètre 4,78 nm [19].

L'étude de l'effet du confinement sur la physisorption de gaz que nous venons de présenter montre que pour de larges pores tels que les pores du silicium mésoporeux il n'est pas attendu d'effet de confinement. Ceci montre *a posteriori* qu'il est justifié pour le silicium poreux de supposer la fonction $t(P)$ indépendante de la taille des pores. La figure 4.7 présente les épaisseurs de film d'azote adsorbé (77 K) au sein de la couche de silicium mésoporeux (porosité 70 %, diamètre moyen des pores 25 nm) et d'un échantillon MCM 41 dont la dimension des pores est 5,9 nm. La comparaison des deux t -plots indique que les films adsorbés dans ces deux matrices différentes sont d'une épaisseur similaire. De manière intéressante, le film adsorbé obtenu pour l'échantillon MCM 41 présente un coude aux basses pressions plus marqué que celui observé pour l'échantillon de silicium poreux. Afin de vérifier si la différence de nature chimique des deux substrats (silicium monocristallin couvert d'atomes d'hydrogène pour le silicium mésoporeux et silice pour les échantillons MCM 41), nous avons caractérisé l'influence de la chimie de surface en comparant l'adsorption d'azote à 77 K sur un substrat de silicium poreux monocristallin et sur le même substrat que nous avons amorphisé en préoxydant à 300°C pendant une heure (figure 4.8). La silice ayant une densité proche de celle du silicium cristallin ($\rho_{Si} \simeq 2,3 \text{ g/cm}^3$), l'apport d'atomes d'oxygène au cours de l'oxydation conduit à une augmentation du volume du substrat. Cette augmentation, correspondant à une diminution légère de la taille des pores, explique que le volume poreux de la matrice oxydée soit plus faible que celui de la matrice de silicium monocristallin. En admettant que le coude présenté par les isothermes d'adsorption aux basses pressions indique la fin de l'adsorption d'une première monocouche, deux résultats ressortent de cette étude : l'adsorption de la première monocouche s'effectue à plus basse pression sur un substrat de silice que sur un substrat de silicium et semble donc indiquer que l'énergie d'interaction de l'azote avec la silice est plus forte que l'énergie d'interaction de l'azote avec le

4.1 Effet du confinement sur la physisorption

silicium. L'autre résultat important est que l'adsorption au delà de la première monocouche semble ne pas dépendre de l'énergie d'interaction de l'adsorbat avec le substrat puisque la quantité adsorbée est quasi identique pour les deux substrats et justifie que l'on compare quantitativement l'adsorption sur un substrat de silicium et l'adsorption sur un substrat de silice. Ce résultat indique *a priori* que l'épaisseur du film adsorbé est peu dépendante du couple adsorbat/substrat considéré. Enfin, cette comparaison permet d'expliquer pourquoi le coude que présente les fonctions $t(P)$ aux basses pressions est plus marqué pour l'échantillon MCM 41 que l'échantillon de silicium mésoporeux (figure 4.7). Le fait d'obtenir des fonctions $t(P)$ similaires pour ces deux échantillons semble indiquer que la morphologie irrégulière des pores du silicium poreux n'a pas d'effet important sur l'adsorption de gaz avant condensation. Pour de si grands mésopores ($d \sim 25 \text{ nm}$), il semble que l'épaisseur du film adsorbé ne soit pas sensible aux différents angles et à la dissymétrie que peut présenter la surface du matériau. Enfin, le fait que l'on trouve des t -plots similaires pour le silicium poreux et l'échantillon MCM 41 semble indiquer que l'estimation de la taille des pores pour ce dernier est correcte (puisque la dimension des pores est une donnée nécessaire pour convertir une quantité adsorbée en épaisseur de film).

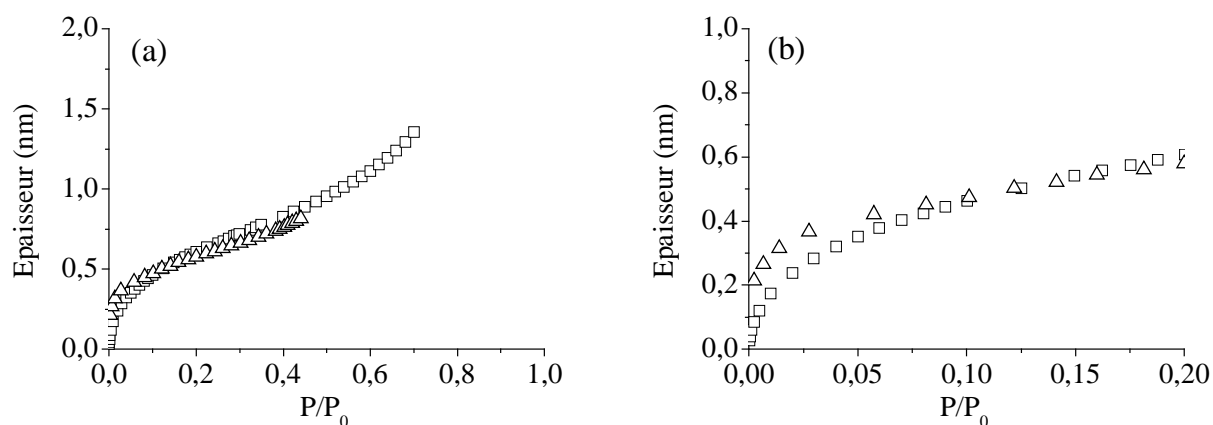


FIG. 4.7 – (a) Epaisseur du film d'azote adsorbé à 77 K : (\square) silicium mésoporeux de porosité 70 % (diamètre moyen des pores 25 nm), (\triangle) pores MCM 41 de diamètre 5,9 nm [16]. (b) Agrandissement sur la gamme de pressions relatives [0, 0, 2].

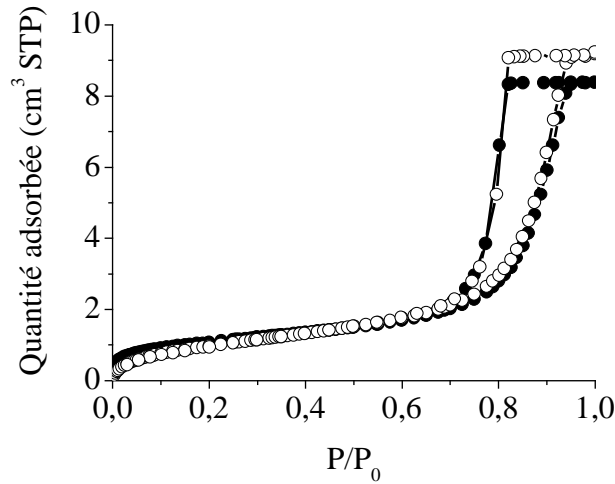


FIG. 4.8 – Isotherme d’adsorption d’azote à 77 K sur un substrat de silicium (○) et sur le même substrat préoxydé thermiquement à 300°C (●).

4.1.3 Modèle phénoménologique

Afin de compléter cette étude de l’effet du confinement sur la physisorption de gaz, nous avons étudié les films adsorbés que prédit le modèle développé par Celestini, Denoyel et Pellenq (modèle CDP). L’intérêt de cette étude est que le modèle CDP, dont les paramètres ont été ajustés pour reproduire les isothermes d’adsorption obtenues pour des oxydes céramiques MCM 41 (chapitre 2, paragraphe 2), permet d’explorer une plus large gamme de tailles de pores que les échantillons expérimentaux. Les épaisseurs des films d’argon (87 K) et d’azote (77 K) adsorbés dans des pores cylindriques de différents diamètres ont été prédites à l’aide de ce modèle. Les t-plots obtenus sont présentés sur la figure 4.9 pour l’argon et la figure 4.10 pour l’azote. De manière intéressante, le modèle CDP prédit que peu avant la condensation du fluide il y a un effet d’“accélération” de l’épaisseur du film adsorbé. Ce résultat important indique que la partie ascendante des branches d’adsorption des boucles d’hystérèse pourrait ne pas systématiquement traduire la condensation du fluide au sein des pores mais correspondre à cette brusque augmentation réversible du t-plot. Nous discutons ce point à la fin de ce paragraphe. Si nous ne considérons pas cet effet de divergence du t-plot alors le modèle CDP prédit pour chaque gaz, en accord avec les résultats expérimentaux de Kruk *et al.*, qu’au delà d’un certain diamètre critique l’épaisseur du film est indépendante de la taille du pore. En particulier, le diamètre de pore en dessous duquel on observe un effet de confinement sur l’épaisseur du film adsorbé est identique à celui déterminé à partir des expériences d’adsorption réalisées pour des échantillons MCM 41 ($\sim 4,0 \text{ nm}$). Notons que l’accord entre les prédictions du modèle CDP et les résultats expérimentaux était attendu puisque les paramètres du modèle ont été ajustés pour reproduire un ensemble d’isothermes d’adsorption réalisés sur des oxydes céramiques MCM 41 (chapitre 2, paragraphe 2).

4.1 Effet du confinement sur la physisorption

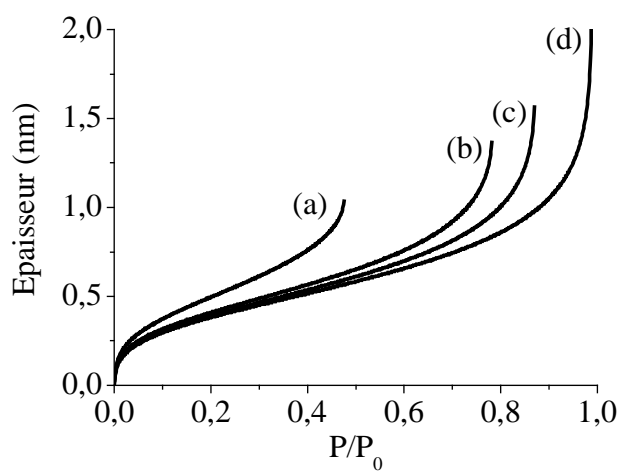


FIG. 4.9 – Modèle CDP : Epaisseur du film Ar adsorbé à 87 K dans un pore de rayon R_0 : (a) 2,0 nm, (b) 4,0 nm, (c) 6,0 nm, (d) 50 nm.

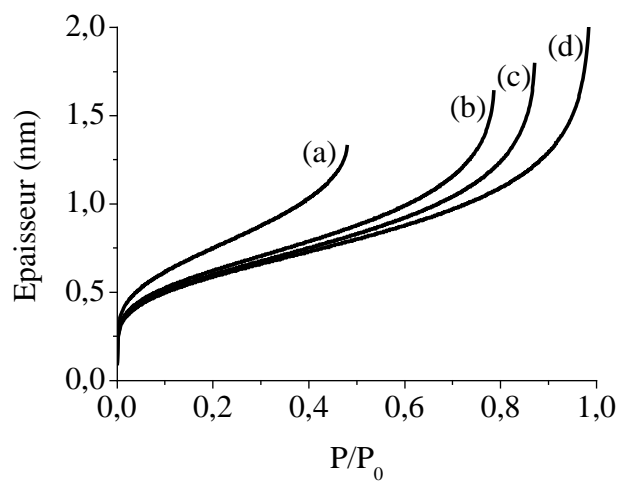


FIG. 4.10 – Modèle CDP : Epaisseur du film N_2 adsorbé à 87 K dans un pore de rayon R_0 : (a) 2,25 nm, (b) 4,25 nm, (c) 6,25 nm, (d) 50 nm.

Les fonctions $t(P)$ prédites par le modèle CDP présentent, peu avant la pression de condensation du fluide, un effet d'accélération (figures 4.9 et 4.10). De manière intéressante, cet effet d'accélération du t -plot est aussi prédit par la théorie Saam et Cole que nous avons présentée au chapitre 2 [6]. De plus, cet effet d'accroissement rapide de la fonction $t(P)$ pour des pressions proches de la condensation est aussi observé dans les calculs de fonctionnelle de densité [22]. Enfin, les calculs de gaz sur réseau de l'adsorption/condensation dans des pores fentes [23] donnent des résultats similaires à ceux obtenus par la DFT. En particulier, les calculs DFT réalisés pour un substrat plan montre que l'épaisseur du film adsorbé diverge à des pressions inférieures à la pression de vapeur saturante du fluide P_0 . Ce comportement du film adsorbé à des pressions proches de la pression de condensation est donc commun à l'ensemble des théories (DFT, gaz sur réseau) et modèles (CDP, Saam et Cole) qui décrivent l'adsorption dans un milieu confiné. En particulier, cet accord semble donner raison à l'interprétation de Saam et Cole qui propose que le phénomène de condensation soit piloté par les instabilités du film adsorbé. Ce comportement est dû au fait que ces modèles et théories prédisent une boucle d'hystérésis qui est une boucle de Van der Waals. Ainsi, la branche d'adsorption (métastable) présente une courbure liée à la courbure de cette boucle de Van der Waals et correspond ainsi à une augmentation rapide des quantités adsorbées juste avant la condensation du fluide dans le ou les pores.

Un tel effet d'accélération du film adsorbé n'est pas observé dans les simulations d'adsorption d'argon que nous présentons dans ce mémoire. En effet, les t -plots obtenus pour différents pore cylindriques de silice montrent que leur pente est constante dès le remplissage de la première monocouche (figure 4.5). Les études de simulation numérique de Maddox et Gubbins dans le cas de l'adsorption de gaz dans des pores de graphite ne présentent pas non plus d'accroissement rapide de l'épaisseur du film adsorbé [19]. Ils semblent que cette absence d'effet sur les quantités adsorbées avant condensation soit dû au fait que la transition métastable gaz/liquide s'effectue avant que l'on décrive la partie courbée de la boucle de Van der Waals. Ainsi, on n'observe pas l'effet d'accélération sur les quantités adsorbées qui est attendu dans le cadre des théories et modèles citées précédemment et qui décrivent l'ensemble de la boucle de Van der Waals (condensation à la limite spinodale). D'autres études par simulation Monte Carlo reportent que le film adsorbé au sein de pores cylindriques présente cet effet d'accélération à des pressions proches de la condensation du fluide. En particulier, l'ensemble des simulations effectuées par Neimark *et al.* (argon et azote) semblent indiquer que l'épaisseur du film adsorbé augmente brusquement peu avant la condensation [18] [24]. Le t -plot extrait des simulations effectuées par Sarkisov et Monson [25] dans le cas d'un couple adsorbat/substrat interagissant faiblement présente un comportement similaire. De manière intéressante, les simulations de dynamique moléculaire (effectuées par Heffelfinger *et al.*) présentent aussi cet effet d'accroissement brutal de la quantité adsorbée avant condensation pour l'adsorption d'argon dans un pore cylindrique de nature chimique CO_2 [26].

Cet effet du t -plot peu avant la pression de condensation capillaire ne doit évidemment pas être interprété en tant que transition de prémouillage. En effet, les transitions de

4.1 Effet du confinement sur la physisorption

prémouillage sont des transitions du premier ordre (discontinue) et ne sont observés que pour des pressions très proches de la pression de vapeur saturante P_0 [27]. L'effet que nous soulignons ici traduit plutôt une instabilité du film adsorbé qui constitue une amorce du phénomène de condensation capillaire.

Il est possible que cet effet d'accroissement brutal de l'épaisseur du film adsorbé soit encore plus marqué lorsque les pores présentent du désordre morphologique (forme des pores). Cette idée repose sur différentes études théoriques et numériques de l'adsorption de gaz sur/dans des systèmes présentant du désordre. En effet, qu'il s'agisse de désordre morphologique et topologique dans le cas du vycor [28] ou d'un désordre lié à l'hétérogénéité énergétique d'une surface adsorbante [29], les simulations Monte Carlo montrent qu'il existe un effet sur l'épaisseur du film adsorbé semblable à celui prédit théoriquement dans le cas de substrats lisses. L'idée est que le désordre morphologique d'un pore pourrait conduire, à l'approche de la condensation, à une augmentation rapide de la quantité adsorbée de la manière suivante. Considérons le cas de l'adsorption dans un pore présentant des angles : (i) aux basses pressions, le film adsorbé est identique à celui que l'on obtiendrait pour un substrat plan et l'interface gaz/adsorbat est de même forme que celle du pore (les défauts que constituent les angles ne modifient pas l'adsorption de gaz), (ii) à l'approche de la condensation du fluide, l'interface gaz/adsorbat adopte une forme plus symétrique (surface minimale pour minimiser l'énergie libre du système). Le passage du régime (i) au régime (ii) consiste en quelque sorte à lisser l'interface gaz/adsorbat et pourrait correspondre, pour un désordre morphologique important, à un accroissement brutal des quantités adsorbées avant condensation. Cette idée intéressante indique qu'il pourrait exister dans les milieux poreux réels un effet d'accélération de l'épaisseur du film adsorbé avant la pression de condensation qui serait lié au désordre quelle que soit sa nature (cet effet d'augmentation rapide serait plus important que celui attendu pour un pore lisse régulier). D'un point de vue expérimental, ce résultat important indique que la partie ascendante des branches d'adsorption des boucles d'hystérésis pourrait ne pas systématiquement traduire la condensation du fluide au sein des pores mais correspondre à cette brusque augmentation réversible du t-plot. C'est en effet ce qui est observé dans le cas des simulations de Pellenq *et al.* pour l'adsorption dans un échantillon numérique de vycor [28]. Leurs simulations montrent que l'essentiel de la branche d'adsorption obtenue correspond au remplissage continu de la matrice poreuse. Seule la dernière partie de cette branche correspond à la condensation (irréversible) d'une bulle de gaz restant au sein de la boîte de simulation.

Une façon de tester expérimentalement un effet d'accélération du t-plot à l'approche de la condensation consiste à essayer de mettre en évidence la réversibilité des processus de désorption initiées à des pressions situées le long de la partie ascendante des boucles d'hystérésis (courbe de balayage). Notons que récemment Llewellyn a observé une telle réversibilité lors d'expériences préliminaires sur l'adsorption d'argon et d'azote dans des oxydes céramiques de type MCM 41 [30]. Les courbes de balayages sont réversibles dès lors que leur point initial, sur la branche d'adsorption, est situé à une quantité adsorbée inférieure au premier quart de la boucle d'hystérésis. Nous discutons de nouveau au cha-

pitre 5 la possibilité d'un effet d'accélération de l'épaisseur du film adsorbé à des pressions proches de condensation. En particulier, nous considérons l'effet d'un tel phénomène sur la pression de condensation du fluide confiné. Dans la suite de ce chapitre, nous n'envisageons pas un tel effet et concentrons plutôt notre étude sur le domaine des basses pressions (avant qu'un éventuel effet d'accélération puisse se produire).

Dans la suite de ce chapitre, nous étudions l'effet sur l'adsorption de gaz de ces défauts morphologiques lorsqu'il s'agit de mésopores de plus petites dimensions que les pores du silicium poreux. Ainsi, après avoir étudié la courbure globale (taille du pore) dans ce paragraphe, nous envisageons maintenant l'effet de la courbure des pores à des échelles inférieures. Il s'agit d'étudier l'effet des défauts morphologiques du pore en considérant l'adsorption au sein de pores de section polygonale ou ellipsoïdale. Enfin, nous présentons aussi une étude de l'effet de la rugosité de surface en considérant dans un premier temps un pore dont la surface présente une rugosité atomique avant de considérer le cas d'un pore présentant une rugosité étendue i.e. une constriction.

4.2 Effet de la rugosité

Dans ce paragraphe nous présentons une étude de l'effet de la rugosité de surface sur la physisorption de gaz. La rugosité, telle que nous l'avons considérée peut être assimilée à une microporosité puisque la taille des "défauts" créés par la rugosité est de l'ordre du nanomètre.

4.2.1 Mise en évidence expérimentale d'un effet de rugosité

A l'instar des oxydes céramiques MCM 41, les échantillons SBA-15 présente un ensemble de pores cylindriques de taille identique qui sont organisés en une structure de symétrie hexagonale [31]. Le procédé de synthèse de cette nouvelle génération d'oxydes céramiques (chapitre 1, paragraphe 6) permet d'obtenir des matériaux dont les dimensions de pores atteignent plusieurs nanomètres ($\sim 6 - 9 \text{ nm}$) [32].

Les isothermes d'adsorption d'azote (77 K) obtenues pour une matrice MCM 41 et une matrice SBA-15 sont présentées sur la figure 4.11. Les deux échantillons ont été caractérisés par diffusion de neutrons (SBA-15) ou diffraction de rayons X (MCM 41) et sont censés posséder des pores d'un diamètre identique autour de $6,5 \text{ nm}$. Or, la condensation dans les pores de l'échantillon SBA-15 se produit à une pression supérieure à la pression de condensation de l'échantillon MCM 41. Ce résultat semble indiquer que les pores du matériau SBA-15 sont de plus grandes dimensions que les pores de l'échantillon MCM 41. Du point de vue de la caractérisation des solides mésoporeux, ce désaccord montre que la seule utilisation d'une technique de diffraction alliée à la connaissance du volume poreux de l'échantillon peut conduire à une erreur non négligeable sur l'estimation du diamètre des pores. En particulier, les microcanaux connectant les pores dans le cas de l'échantillon SBA-15 représentent une contribution non négligeable du volume poreux qui n'est pas pris en compte dans le calcul de la dimension des pores. La suite de notre raisonnement ne nécessite pas de connaître précisément le diamètre des pores et nous supposons uniquement que les pores SBA-15 sont plus larges que ceux de l'échantillon MCM 41. Soit $t(P)$ l'épaisseur du film adsorbé au sein de ces deux matrices. Pour deux pores cylindriques de rayon différents, on attend que pour une même fonction $t(P)$ le rapport quantité adsorbée avant condensation sur quantité adsorbée après condensation croisse lorsque la taille du pore décroît [33]. En effet, pour une même épaisseur de film adsorbé, la fraction du volume du pore occupé par l'adsorbat est d'autant plus importante que la taille du pore est petite. Ce raisonnement reste valable si l'on envisage que l'épaisseur du film adsorbé, à une pression donnée, est plus importante pour le cylindre de petite dimension. Cette prédiction n'est pas vérifiée expérimentalement pour les deux oxydes céramiques que nous venons de considérer. Il semble que ce résultat puisse s'expliquer par la présence de canaux (micropores) qui connectent les pores de l'échantillon SBA-15 et dont le remplissage (dès les basses pressions) augmente significativement la quantité adsorbée avant condensation.

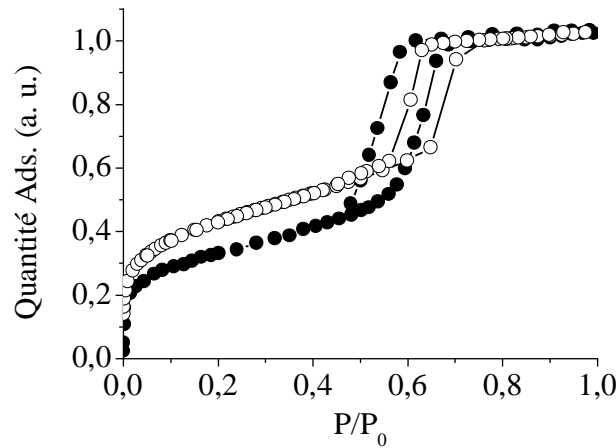


FIG. 4.11 – Isotherme d’adsorption N_2 (77 K) pour un échantillon MCM 41 (●) [13] et pour un échantillon SBA-15 (○) [34].

Nous étudions dans le paragraphe suivant l’effet de la rugosité de surface sur la physisorption de gaz avant condensation par simulation Monte Carlo dans l’ensemble grand canonique. L’échelle de rugosité considérée dans cette étude ($\sim 1 \text{ nm}$) permet d’assimiler les “défauts” de la surface à des micropores. Ce travail permet donc de clarifier l’effet de la microporosité sur l’adsorption de gaz.

4.2.2 Simulation Monte Carlo dans l’ensemble grand canonique

Nous avons mené parallèlement des simulations Monte Carlo d’adsorption d’argon à 77 K dans un pore cylindrique lisse et dans un pore cylindrique rugueux. Le pore lisse possède un diamètre de 10,0 nm alors que le pore rugueux est constitué d’une assemblée de 10 couronnes d’une même épaisseur 1,07 nm mais de différents diamètres (figure 4.12). Le diamètre moyen des cylindres est 9,4 nm et la dispersion autour de 5 Å. Le pore ainsi défini présente un enchaînement de sillons dont la profondeur permet d’apparenter ces défauts à une microporosité ($< 2 \text{ nm}$).

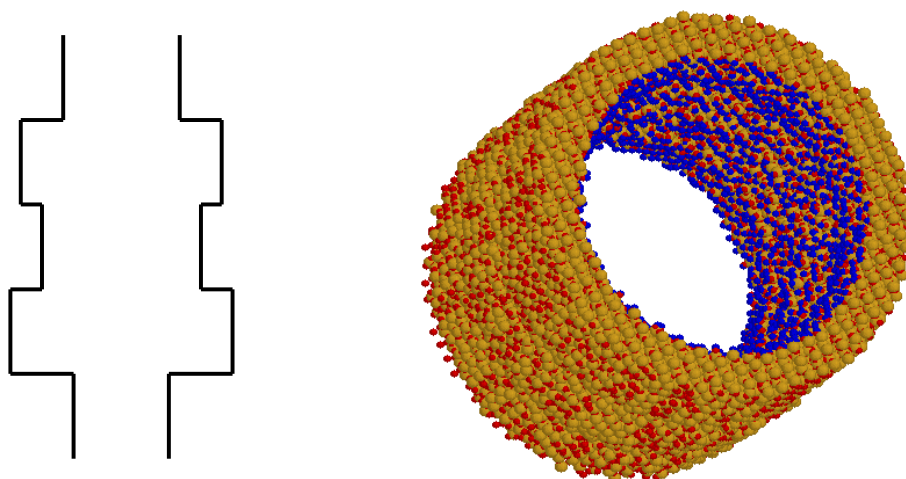


FIG. 4.12 – Pore cylindrique rugueux : le diamètre moyen des couronnes est $9,4 \text{ nm}$ et la dispersion $0,5 \text{ nm}$. Les atomes de silicium sont en jaune, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'hydrogène en bleu.

La figure 4.13 présente l'isotherme d'adsorption pour les deux pores envisagés dans cette étude de l'effet de rugosité. Les quantités adsorbées ont été normalisées au volume poreux pour pouvoir être comparées. Cette normalisation est justifiée dans la mesure où les résultats de simulation obtenus précédemment montrent qu'il n'y a pas de différence d'effet de confinement entre un pore de diamètre $10,0 \text{ nm}$ et un pore de diamètre $9,4 \text{ nm}$. En accord avec la comparaison entre l'adsorption dans l'échantillon SBA-15 et l'échantillon MCM 41 (figure 4.11), les simulations indiquent que la rugosité introduit un surplus de quantité adsorbée et conduit à une épaisseur de film adsorbé “apparente” plus importante que dans le cas du cylindre non rugueux. Cette augmentation de la quantité adsorbée (30 % environ) est observée dès les très basses pressions ($P = 10^{-2} P_0$) et reste constante sur toute la gamme de pressions.

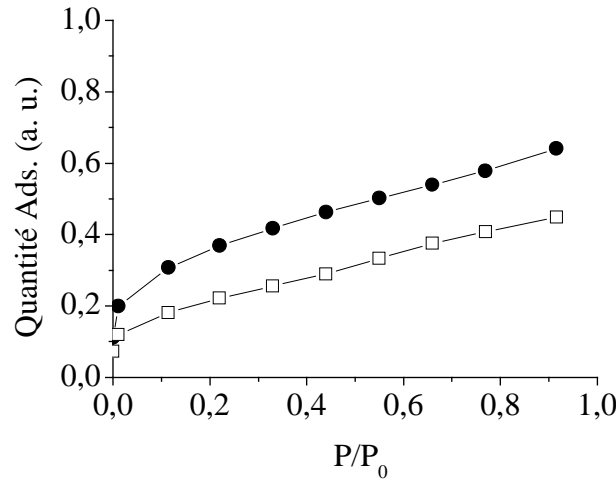


FIG. 4.13 – Isotherme d’adsorption Ar (77 K) obtenue par simulation GCMC : (□) pore cylindrique lisse de diamètre 10,0 nm, (●) pore cylindrique rugueux de diamètre moyen 9,4 nm.

Pour quantifier l’effet de la rugosité, les atomes Ar adsorbés dans le pore rugueux ont été séparés en deux catégories selon leur position au sein du pore. Chaque sillon, défini par les couronnes de différents rayons, est caractérisé par la donnée de son rayon R_i et des rayons des couronnes adjacentes R_{i-1} , R_{i+1} . Un atome, situé à une latitude correspondant à la couronne i est considéré “piégé” au sein de la microporosité si sa distance à l’axe du pore est supérieure à R_{i-1} ou R_{i+1} . Si cette condition n’est pas remplie l’atome est alors considéré “adsorbé” sur le reste de la surface. La figure 4.14 présente des représentations 2D des atomes d’argon adsorbés dans le pore rugueux : l’abscisse indique la distance d’un atome Ar à l’axe du pore et l’ordonnée la position de l’atome le long de cet axe. Les atomes sont distingués selon le critère que nous venons de définir.

En ne considérant que les atomes adsorbés, séparément des atomes piégés, il est possible de déterminer, pour chaque couronne, l’épaisseur du film adsorbé d’une manière identique au cas d’un pore cylindrique lisse. L’épaisseur du film adsorbé correspondante, moyennée sur l’ensemble des dix couronnes, est comparée avec celle obtenue pour le pore cylindrique lisse sur la figure 4.15. De manière intéressante, cette comparaison montre que les deux films adsorbés sont similaires. Ces résultats indiquent qu’il est possible, connaissant la dimension du pore, de déterminer la rugosité de surface puisque l’isotherme d’adsorption dans le pore rugueux peut être décrite comme la somme des atomes adsorbés, qui définissent une épaisseur de film identique à celle obtenue pour le substrat lisse, et les atomes piégés qui correspondent à une quantité adsorbée constante (figure 4.15(b)). Notons que Pellenq *et al.* ont obtenu un résultat similaire par simulation Monte Carlo dans une matrice poreuse de type vycor présentant une double porosité microporosité/mésoporosité [35]. Cette étude par simulation Monte Carlo que nous avons réalisée permet d’expliquer l’effet de la microporosité que met en évidence la comparaison des isothermes d’adsorption obtenue pour les échantillons MCM 41 et SBA-15 (figure 4.11).

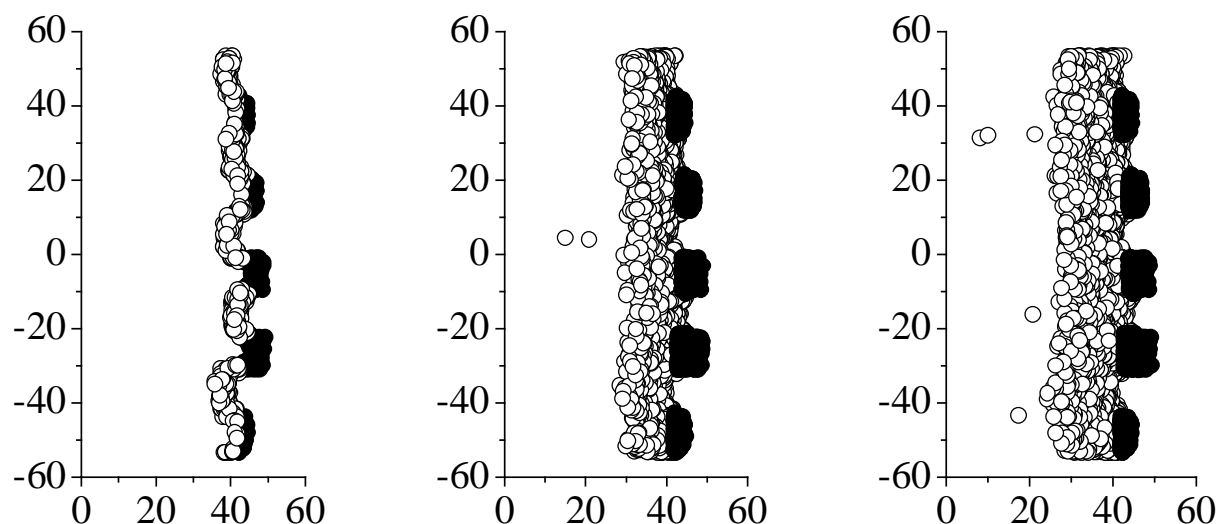


FIG. 4.14 – Représentation 2D des atomes Ar adsorbés à 77 K dans un pore rugueux de diamètre moyen $9,4 \text{ nm}$: l'abscisse indique la distance d'un atome donné à l'axe du pore (en Å) et l'ordonnée la position de l'atome le long de cet axe (en Å). Les sphères noires sont les atomes piégés, les sphères blanches sont les atomes adsorbés. Les pressions sont de gauche à droite : $P = 10^{-4} P_0$, $P = 0,44 P_0$, $P = 0,77 P_0$.

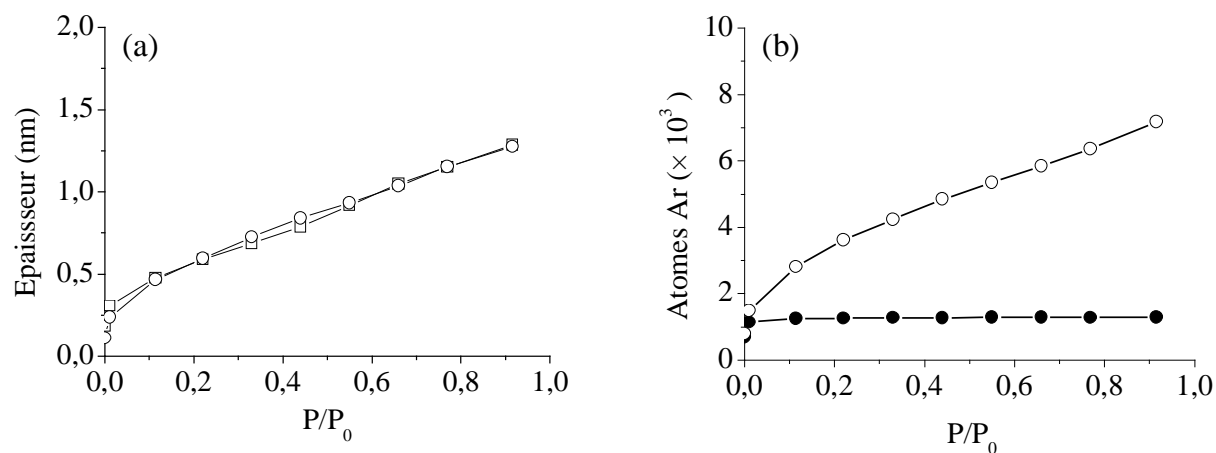


FIG. 4.15 – (a) Epaisseur du film Ar adsorbé (77 K) obtenu par simulation GCMC : (\square) pore lisse de diamètre $10,0 \text{ nm}$, (\circ) pore rugueux de diamètre moyen $9,4 \text{ nm}$ (déterminée après avoir oté les atomes piégés). (b) Différentes contributions de la quantité adsorbée dans un pore rugueux : (\circ) atomes adsorbés, (\bullet) atomes piégés.

Nous envisageons maintenant le cas d'un pore dont la rugosité est plus étendue : un pore possédant une constriction. La figure 4.16(a) présente un schéma de la géométrie du pore considéré dont le diamètre est $6,0 \text{ nm}$ mais avec une constriction de diamètre $4,0 \text{ nm}$ le long de son axe. La longueur de la constriction et du pore sont respectivement 5 et $10,6 \text{ nm}$. L'épaisseur du film adsorbé a été déterminée dans ce pore comme le rapport de la quantité adsorbée (traduite en volume adsorbé) et de la surface géométrique. Nous présentons sur la figure 4.16(b) la fonction $t(P)$ ainsi extraite. Cette épaisseur de film adsorbé est proche de celle obtenue pour un pore cylindrique régulier de diamètre $6,0 \text{ nm}$ (cf. figure). Comme attendu, les deux épaisseurs de film $t(P)$ sont semblables dans la région des basses pressions ($P < 0,4 P_0$), montrant que dans cette gamme de pressions l'adsorption est régie uniquement par la chimie de surface. La différence entre les deux t -plots se produit à une pression autour $0,4 P_0$ qui correspond à la condensation du fluide au niveau de la constriction. Nous discuterons au chapitre 5 l'effet de la présence d'une constriction sur le mécanisme d'adsorption/condensation au sein d'un mésopore. Nous avons également reporté sur la figure 4.16 le t -plot obtenu, à partir de l'isotherme d'adsorption, en décrivant le pore avec constriction comme un pore cylindrique régulier d'un volume identique (le diamètre équivalent est alors $5,14 \text{ nm}$). De manière intéressante, la fonction $t(P)$ obtenue comme l'épaisseur du film couvrant la surface de ce pore cylindrique équivalent est significativement plus importante que celle déterminée en considérant l'ensemble de la surface du pore (premier t -plot). Ce résultat montre que si l'on néglige la présence de constriction et que l'on décrit le pore comme un pore régulier d'un même volume poreux, alors le t -plot extrait d'une isotherme d'adsorption est erroné.

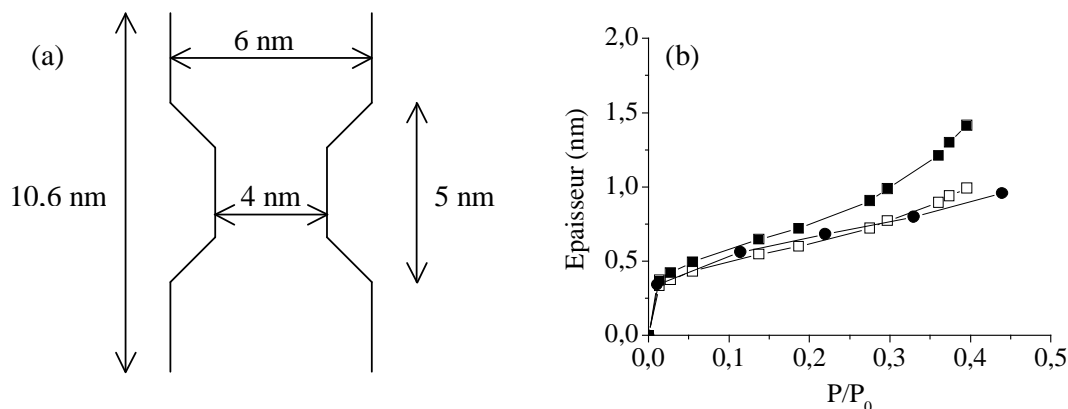


FIG. 4.16 – (a) Schéma d'un pore cylindrique de diamètre $6,0 \text{ nm}$ dont la section présente une constriction de diamètre $4,0 \text{ nm}$. La longueur de la constriction et du pore sont respectivement 5 et $10,6 \text{ nm}$. (b) Epaisseur du film Ar adsorbé à 77 K dans un pore avec constriction : (□) en considérant l'ensemble de la surface du pore, (■) en décrivant le pore comme un cylindre régulier de même volume. (●) Epaisseur du film Ar adsorbé à 77 K dans un pore cylindrique sans constriction de diamètre 6 nm .

4.3 Effet de la morphologie du pore

Les résultats obtenus pour le pore dont la surface est rugueuse et le pore présentant une constriction montrent que de tels défauts conduisent à un t-plot apparent supérieur à celui obtenu pour un pore régulier. Dans le paragraphe suivant, nous envisageons un autre effet qui pourrait *a priori* conduire à des valeurs erronées de l'épaisseur du film adsorbé : il s'agit d'étudier l'influence de la forme non régulière des pores (section non circulaire) sur l'épaisseur du film adsorbé. Cette étude consiste aussi à déterminer la géométrie de l'interface gaz/adsorbat aux basses pressions et à des pressions proches de la de la condensation du fluide.

4.3 Effet de la morphologie du pore

Les matériaux poreux réels présentent des pores d'une morphologie irrégulière. Nous étudions dans ce paragraphe l'effet de la forme du pore (défauts morphologiques) en considérant des pores dont la section est angulaire ou dissymétrique. Nous envisageons dans un premier temps le cas d'un pore hexagonal avant d'examiner le cas de pores de section ellipsoïdale.

4.3.1 Etude de l'adsorption dans un pore de section polygonale

Au cours du troisième chapitre de ce manuscrit, nous avons illustré la procédure de découpage utilisée en simulation GCMC dans le cas d'un pore hexagonal de plus grande dimension 10,0 nm (figure 3.4). La figure 4.17 présente des configurations des atomes Ar adsorbés dans ce pore à 77 K. Un résultat intéressant est que l'interface adsorbat/gaz présente différentes formes selon la pression du réservoir de gaz. Aux basses pressions, l'interface garde mémoire de la morphologie du pore (hexagonale), puis adopte une géométrie cylindrique lorsque la pression de gaz augmente. Ce résultat est qualitativement en accord avec les configurations obtenues par Bojan *et al.* dans le cas de pores de section rectangulaire [36].

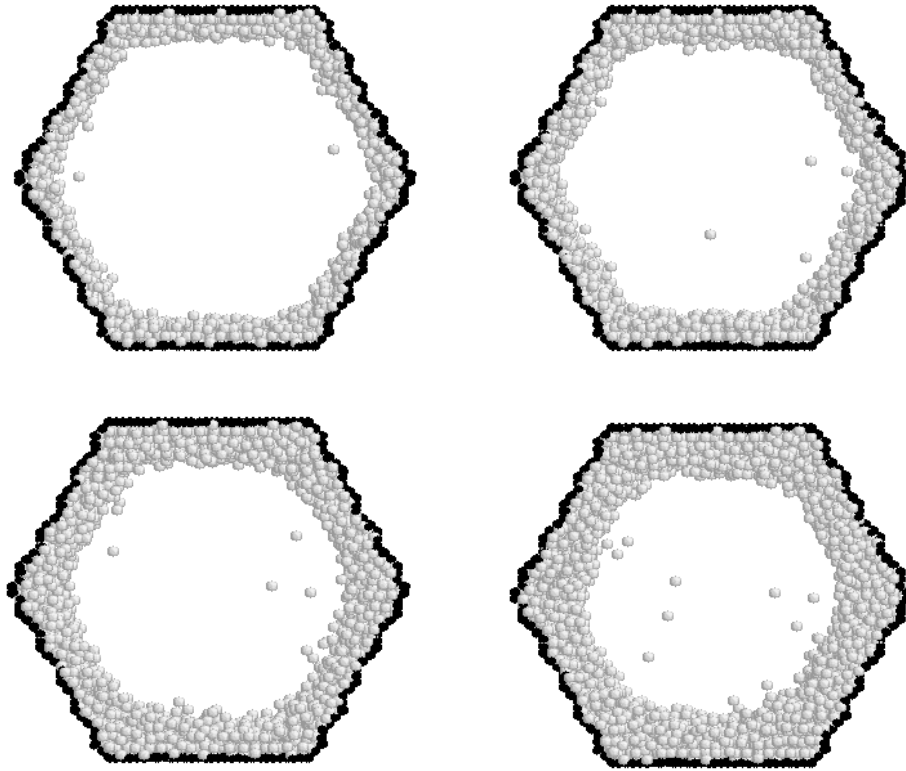


FIG. 4.17 – Configurations des atomes Ar adsorbés à 77 K dans un pore hexagonal de plus grande dimension $10,0 \text{ nm}$. Les sphères noires correspondent aux atomes d’hydrogène qui délimite la surface du pore, les sphères blanches sont les atomes d’argon. Les pressions sont (de gauche à droite, puis de bas en haut) $0,11 P_0$, $0,22 P_0$, $0,44 P_0$ et $0,66 P_0$.

L’épaisseur du film adsorbé dans ce pore de section hexagonale a été définie à l’aide de l’équation (4.1) comme le rapport du volume adsorbé et de la surface géométrique des parois du pore. La figure 4.18 présente l’évolution avec la pression de gaz de l’épaisseur du film Ar ainsi définie. Cette fonction $t(P)$, comparée à celle obtenue pour un pore cylindrique d’un diamètre $10,0 \text{ nm}$ montre que pour un pore de section polygonale aussi grand et finalement assez peu irrégulier, la présence d’angles ne conduit pas à une augmentation significative de l’épaisseur du film adsorbé. Aux plus hautes pressions ($P > 0,5 P_0$), l’épaisseur du film adsorbé au sein du pore hexagonal devient légèrement inférieure à celle obtenue pour le pore cylindrique. Cet effet provient de ce que la détermination du t -plot pour le pore hexagonal ne tient pas compte de l’effet de la courbure du pore puisque celui-ci a été déterminé comme le rapport de la quantité adsorbée et de la surface géométrique du pore (équation (4.1)). En revanche, dans le cas du pore cylindrique, nous avons précisé précédemment que la détermination de l’épaisseur du film adsorbé pour cette géométrie de pore prend en compte cet effet de diminution de la surface d’adsorption lorsque la pression augmente. Afin d’étudier l’influence de cet effet de la courbure du pore, nous avons également reporté sur la figure 4.18 le t -plot obtenu pour le pore hexagonal après correction selon l’équation (4.5). Cette correction est évidemment approximative puisqu’elle n’est exacte que pour un pore cylindrique. Nous observons néanmoins qu’un très bon

4.3 Effet de la morphologie du pore

accord est obtenu entre les valeurs de cette nouvelle fonction $t(P)$ et celles obtenues pour le pore cylindrique. Ce dernier résultat semble indiquer que l'adsorption préférentielle de gaz dans les angles du pore hexagonal est compensée par une sous-adsorption sur les parties planes.

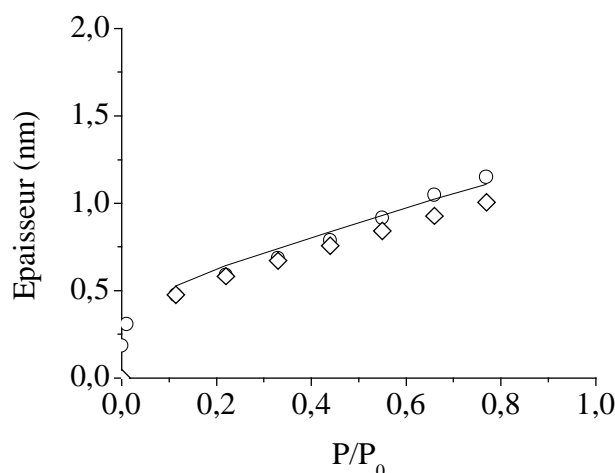


FIG. 4.18 – Etude par simulation Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique de l'épaisseur du film Ar adsorbé (77 K) dans un pore hexagonal de plus grande dimension 10,0 nm (\diamond) et dans un pore cylindrique de diamètre 10,0 nm (\circ). La ligne continue indique l'épaisseur du film adsorbé obtenue pour le pore hexagonal après correction de l'effet de la courbure du pore.

4.3.2 Etude de l'adsorption dans un pore de section ellipsoïdale

Nous avons au chapitre 1 étudié la dissymétrie de la section des pores du silicium poreux. Ce travail a été réalisé en déterminant l'ellipse la plus proche de la section de chaque pore. La dissymétrie moyenne des pores a été évaluée à 0,7 (rapport du petit axe et du grand axe). Afin d'étudier l'effet sur l'adsorption de cette dissymétrie globale (qui ne tient pas compte de l'ensemble des défauts du pore), nous avons simulé l'adsorption d'argon à 77 K dans deux pores de section ellipsoïdale. Les axes des sections sont 8,1×5,8 nm et 6,4×2,5 nm et correspondent respectivement à une dissymétrie de 0,725 et 0,375 (rapport du petit axe et du grand axe). L'intérêt de ce travail est de comparer l'adsorption dans un pore de section dissymétrique et dans un pore cylindrique. Nous nous attachons donc, dans le cas simple d'un pore ellipsoïdal, à déterminer l'évolution avec la pression (i) de la forme de l'interface gaz/adsorbat et (ii) de l'épaisseur du film adsorbé comparée à celle obtenue pour un pore cylindrique. La figure 4.19 présente des configurations des atomes Ar adsorbés dans ces deux pores pour différentes pressions. Les configurations (c) et (f) correspondent à des pressions (0,11 P_0 et 0,77 P_0) proches des pressions de

condensation de chaque pore ellipsoïdal. A l'instar des résultats de simulation obtenus pour le pore hexagonal, l'interface dans le cas des deux pores ellipsoïdaux garde mémoire de la morphologie du substrat puis adopte une forme symétrique lorsque la pression augmente. Il est difficile de modéliser, à cette échelle mésoscopique, l'interface gaz/adsorbat par une forme géométrique simple (particulièrement pour le pore ellipsoïdal de petites dimensions) mais nous retiendrons que chacune des interface adopte, aux fluctuations microscopiques près, une forme quasi cylindrique.

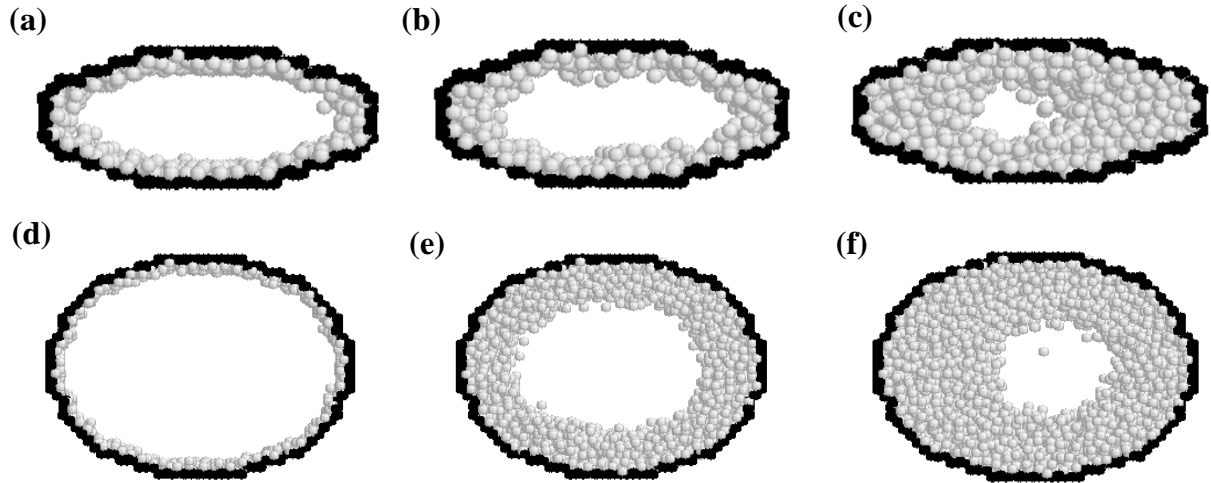


FIG. 4.19 – Configurations des atomes Ar adsorbés à 77 K dans un pore ellipsoïdal (6.4×2.5 nm) à (a) $P = 10^{-3} P_0$, (b) $P = 10^{-2} P_0$, (c) $P = 5.10^{-2} P_0$ et dans un pore ellipsoïdal (8.1×5.8 nm) à (d) $P = 10^{-4} P_0$, (e) $P = 0.44 P_0$, (f) $P = 0.82 P_0$. Les sphères noires correspondent aux atomes d'hydrogène qui délimitent la surface, les sphères blanches sont les atomes Ar.

4.3 Effet de la morphologie du pore

L'épaisseur du film adsorbé dans chacun des pores ellipsoïdaux peut être définie en une valeur précise de l'angle polaire θ . Il s'agit de convertir le nombre d'atomes Ar adsorbés dans un élément de volume infinitésimal compris entre l'angle θ et $\theta+d\theta$ en une épaisseur de film adsorbé $t(P,\theta)$. La densité de la phase adsorbée a été choisie égale à la densité tridimensionnelle de l'argon à 77 K. Afin d'interpréter les configurations générées par les simulations moléculaires, les figures 4.20 et 4.21 présentent les profils angulaires de l'interface gaz/adsorbat et adsorbat/substrat à différentes pressions dans les deux pores ellipsoïdaux que nous avons traités en simulation.

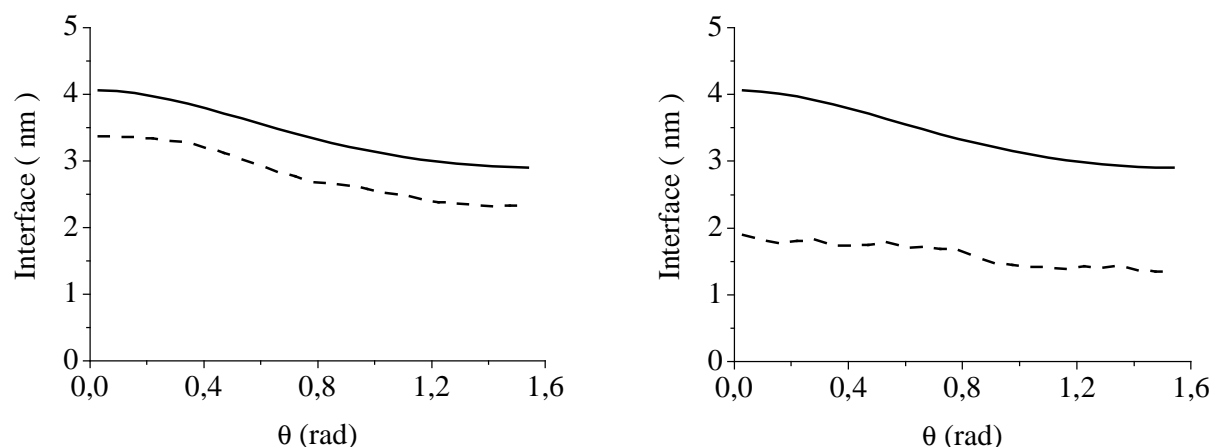


FIG. 4.20 – Simulations GCMC d'adsorption Ar (77 K) dans un pore ellipsoïdal de dimensions $8,1 \times 5,8 \text{ nm}$ - Profils angulaires de l'interface adsorbate/gaz (---) et de l'interface adsorbate/substrat (—) à une pression de $0,11 P_0$ (à gauche) et à une pression de $0,77 P_0$ (à droite).

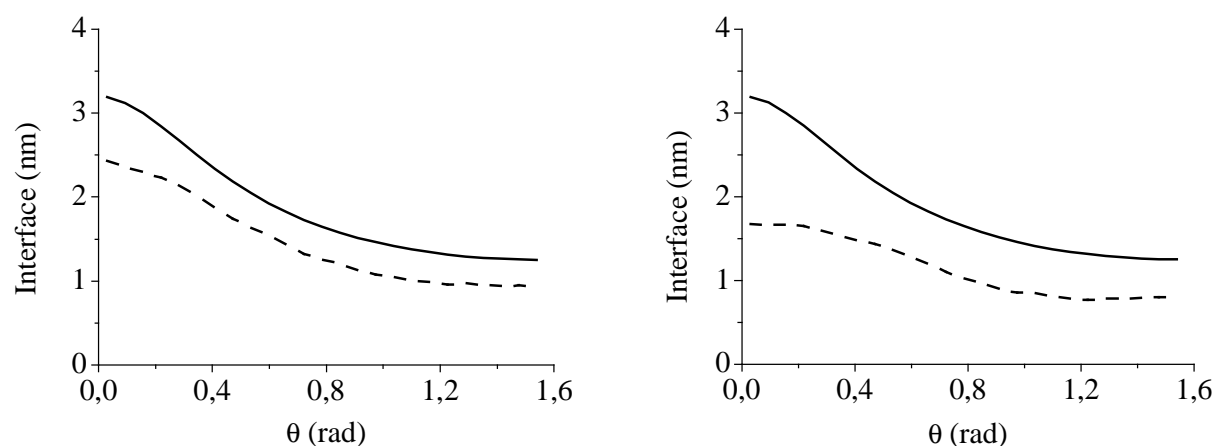


FIG. 4.21 – Simulations GCMC d'adsorption Ar (77 K) dans un pore ellipsoïdal de dimensions $6,4 \times 2,5 \text{ nm}$ - Profils angulaires de l'interface adsorbate/gaz (---) et de l'interface adsorbate/substrat (—) à une pression de $0,01 P_0$ (à gauche) et à une pression de $0,05 P_0$ (à droite).

Nous avons choisi de définir les valeurs de la fonction $t(P)$ comme l'épaisseur du film adsorbé $t(P, \theta)$ moyennée sur l'ensemble du périmètre de l'ellipse :

$$t(P) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} t(P, \theta) d\theta = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} [R_0(\theta) - R(\theta)] d\theta \quad (4.6)$$

Pour chaque pore ellipsoïdal, la fonction $t(P)$ obtenue est comparée au résultat que nous avons obtenu pour un pore cylindrique d'une section quasi équivalente (6,0 nm pour la plus large ellipse et 4,0 nm pour la plus petite ellipse). Notons que dans le cas de l'ellipse la plus large, la section ne correspond pas rigoureusement à un cylindre de diamètre 6,0 nm mais à un cylindre de diamètre légèrement supérieur (6,8 nm). Nous supposons néanmoins que la différence de confinement entre les deux pores est faible et que leur comparaison fournit des informations quant à l'effet de la dissymétrie du pore sur l'adsorption de gaz. Les différentes comparaisons, présentées sur la figure 4.22, indiquent que l'épaisseur du film adsorbé est toujours plus importante dans un pore ellipsoïdal que dans un pore cylindrique. Enfin, il semble que cet effet d'accroissement de l'épaisseur du film adsorbé, due à la dissymétrie de la section du pore, s'intensifie lorsque la dissymétrie et/ou le confinement sont augmentés puisque l'écart entre le t -plot ellipsoïdal et le t -plot cylindrique est le plus important pour l'ellipse de petites dimensions et de dissymétrie importante. Notons que dans le cas du pore ellipsoïdal de plus grande dimension, il semble que nous observons un effet d'accélération de l'épaisseur du film adsorbé ($P \sim 0,74 P_0$). Ce résultat est en accord avec les simulations effectuées par Celestini montrant que la présence d'un désordre morphologique (forme du pore) suffit à introduire un effet d'accélération de l'épaisseur du film adsorbé [37]. Celestini a considéré l'adsorption d'argon à 77 K dans des pores cylindriques et ellipsoïdaux dont la surface est lisse. Les isothermes d'adsorption qu'il obtient dans les pores cylindriques présentent un effet d'accélération du t -plot, dû au fait que le substrat est décrit en tant que milieu continu. De manière intéressante, la comparaison des isothermes d'adsorption obtenues pour les pores ellipsoïdaux et cylindriques montrent que cet effet est plus important lorsque la forme du pore est la moins symétrique (ellipse).

4.3 Effet de la morphologie du pore

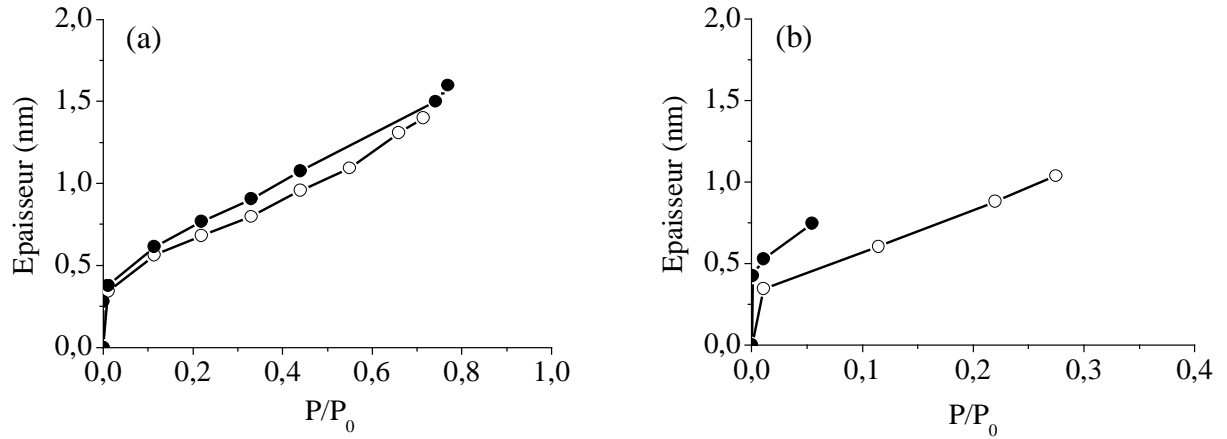


FIG. 4.22 – Simulations GCMC de l'épaisseur du film d'argon adsorbé à 77 K dans un pore ellipsoïdal. (a) Pore ellipsoïdal de dimensions $8,1 \times 5,8 \text{ nm}$ (●), pore cylindrique de diamètre $6,0 \text{ nm}$ (○). (b) Pore ellipsoïdal de dimensions $6,4 \times 2,5 \text{ nm}$ (●), pore cylindrique de diamètre $4,0 \text{ nm}$ (○).

Avant de résumer et de discuter l'ensemble des résultats que nous venons de présenter dans le dernier paragraphe de ce chapitre, nous complétons cette étude de l'effet de la forme du pore par une analyse de la fonctionnelle proposée par Celestini pour décrire l'adsorption/condensation dans un pore de section quelconque [37]. Nous nous sommes restreints au cas de pores de section ellipsoïdale. Considérons un pore de section $R_0(\theta)$ à la surface duquel est adsorbé un film dont l'interface avec le gaz est $R(\theta)$. Celestini a montré [3] que le grand potentiel d'un tel système peut s'écrire (chapitre 2) :

$$\Omega\{R(\theta)\} = L \int_0^{2\pi} \left[k_B T \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) (\rho_l - \rho_g) \frac{R^2(\theta)}{2} + \gamma_{lg} R(\theta) + \frac{\gamma_{lg}}{2R(\theta)} \left(\frac{dR(\theta)}{d\theta} \right)^2 + S R_0(\theta) \exp \left(\frac{R - R_0}{\xi} \right) \right] d\theta \quad (4.7)$$

Nous avons déterminé à l'aide de cette fonctionnelle le profil angulaire de l'interface adsorbat/gaz attendu pour les deux pores ellipsoïdaux envisagés en simulation. Ce travail a été effectué en collaboration avec Edouard Kierlik (Laboratoire de Physique Théorique des Liquides, Université Paris 6). La première méthode utilisée a consisté à calculer numériquement le grand potentiel pour différentes interfaces et à déterminer la configuration qui conduisait au minimum absolu du grand potentiel (i.e. équilibre thermodynamique). La deuxième méthode a consisté à chercher à l'aide de la méthode numérique Newton-Raftson [38] les solutions de l'équation de minimisation du grand potentiel :

$$\frac{\delta\Omega[R(\theta)]}{\delta R(\theta)} = 0 \quad (4.8)$$

Les deux méthodes donnent évidemment des résultats identiques et permettent bien de retrouver les solutions analytiques dans le cas de pores cylindriques de section circu-

laire.

La figure 4.23 présente à deux pressions différentes l'allure de l'interface adsorbat/gaz correspondant au minimum de la fonctionnelle (4.7) dans le cas d'un pore ellipsoïdal de demi-axes $1,25\text{ nm} \times 3,2\text{ nm}$. Ces configurations sont comparées à celles obtenues aux mêmes pressions pour un pore cylindrique d'une section équivalente ($R_0 = 2,0\text{ nm}$). Ces prédictions sont en désaccord avec les résultats de simulation Monte Carlo obtenus pour une ellipse de même section puisque la fonctionnelle proposée par Celestini montre que l'interface n'adopte pas une géométrie cylindrique mais garde parfaitement mémoire de la morphologie du substrat. Dans le cas de l'ellipse de plus grandes dimensions ($8,1\text{ nm} \times 5,8\text{ nm}$) et de dissymétrie plus faible, ce résultat est aussi observé (figure 4.24). Pour chaque pore ellipsoïdal, l'interface gaz/adsorbat conserve la même dissymétrie que la morphologie du pore. Ce résultat provient de ce que la fonctionnelle (4.7) ne permet pas de décrire correctement la différence de confinement introduite par la dissymétrie d'un pore ellipsoïdal. En effet, le terme décrivant le couplage entre les interfaces gaz/adsorbat et adsorbat/substrat ne dépend que de la distance entre celles-ci. Cette propriété provient de ce que la fonctionnelle ne décrit que la courbure locale $R_0(\theta)$ de la section du pore. Afin de rendre compte des différences de confinement, il serait nécessaire d'ajouter dans la fonctionnelle proposée par Celestini la dérivée de ce profil angulaire et ainsi décrire l'importance de la concavité (ou convexité) de la surface du pore.

La fonctionnelle (4.7) prévoit, pour des pores de section équivalente, que le film adsorbé au sein d'un pore cylindrique est plus épais que celui adsorbé dans un pore ellipsoïdal (figures 4.24 et 4.23). Cette prédiction est en net désaccord avec les configurations observées en simulation. Ce résultat provient de ce que l'ellipse a une surface d'adsorption plus importante que le cercle. Ainsi, la présence d'un film adsorbé représente donc un coût d'énergie libre (de surface) plus important que le système compense en imposant aux molécules constituant le film d'être plus proches du substrat pour abaisser leur énergie en interagissant plus fortement avec celui-ci. Cet effet est aussi dû au fait que la fonctionnelle proposée par Celestini ne considère que la courbure locale du pore sans décrire les variations angulaires du pore (concavité). L'ensemble de ces résultats montrent que la fonctionnelle (4.7), en l'état, ne peut décrire la physisorption/condensation dans un pore de forme quelconque car ne permet pas d'envisager des interfaces gaz/adsorbat d'une dissymétrie différente de celle du substrat et ne peut donc pas *a priori* décrire correctement l'adsorption dans un pore de géométrie quelconque.

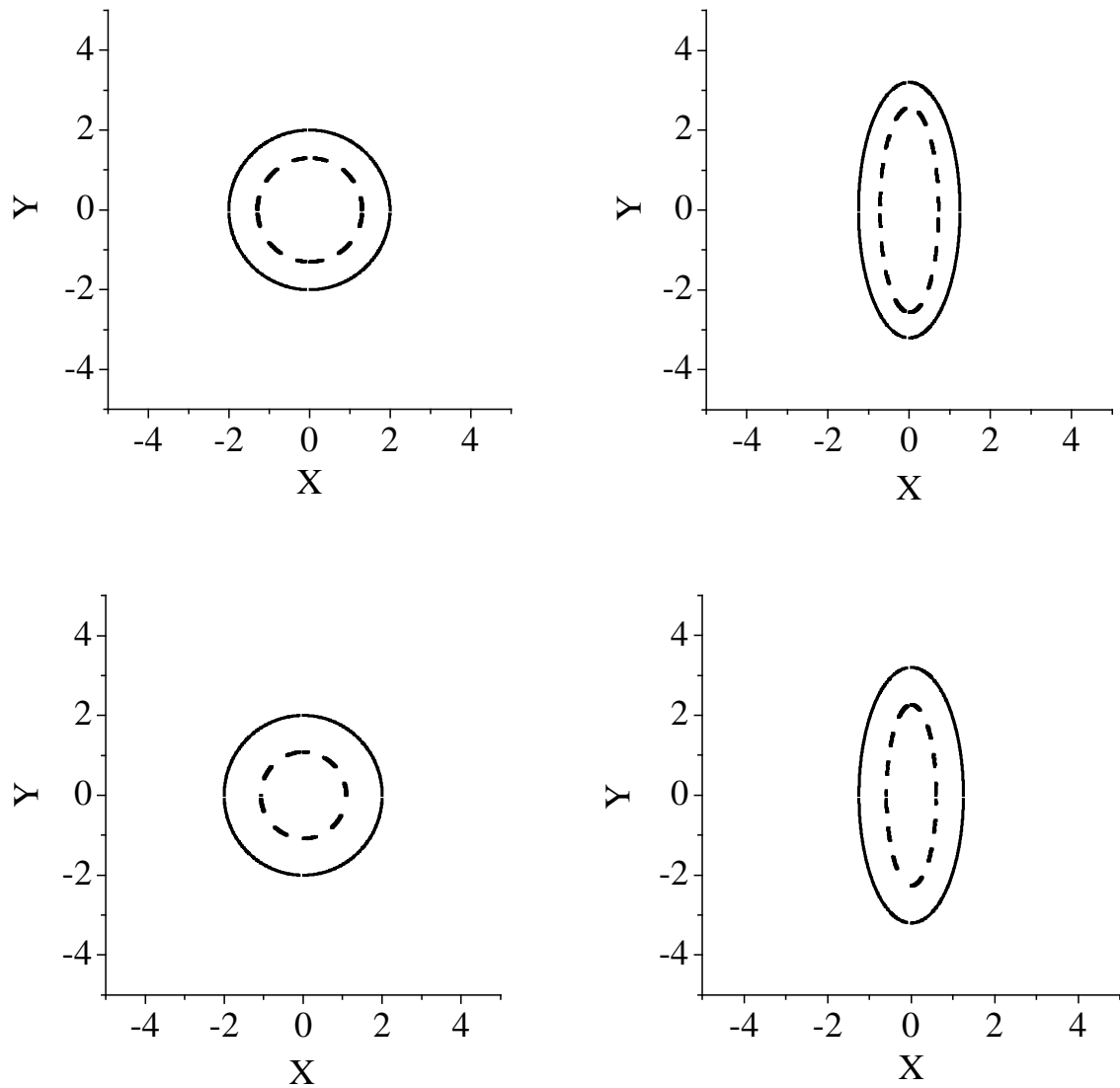


FIG. 4.23 – Solutions de l'équation de minimisation de la fonctionnelle (4.7) pour un pore ellipsoïdal de dimensions $6,4 \times 2,5$ et un pore cylindrique de diamètre $4,0 \text{ nm}$: (---) interface adsorbat/gaz, (—) interface adsorbat/substrat. Les pressions sont $0,1 P_0$ (en haut) et $0,23 P_0$ (en bas).

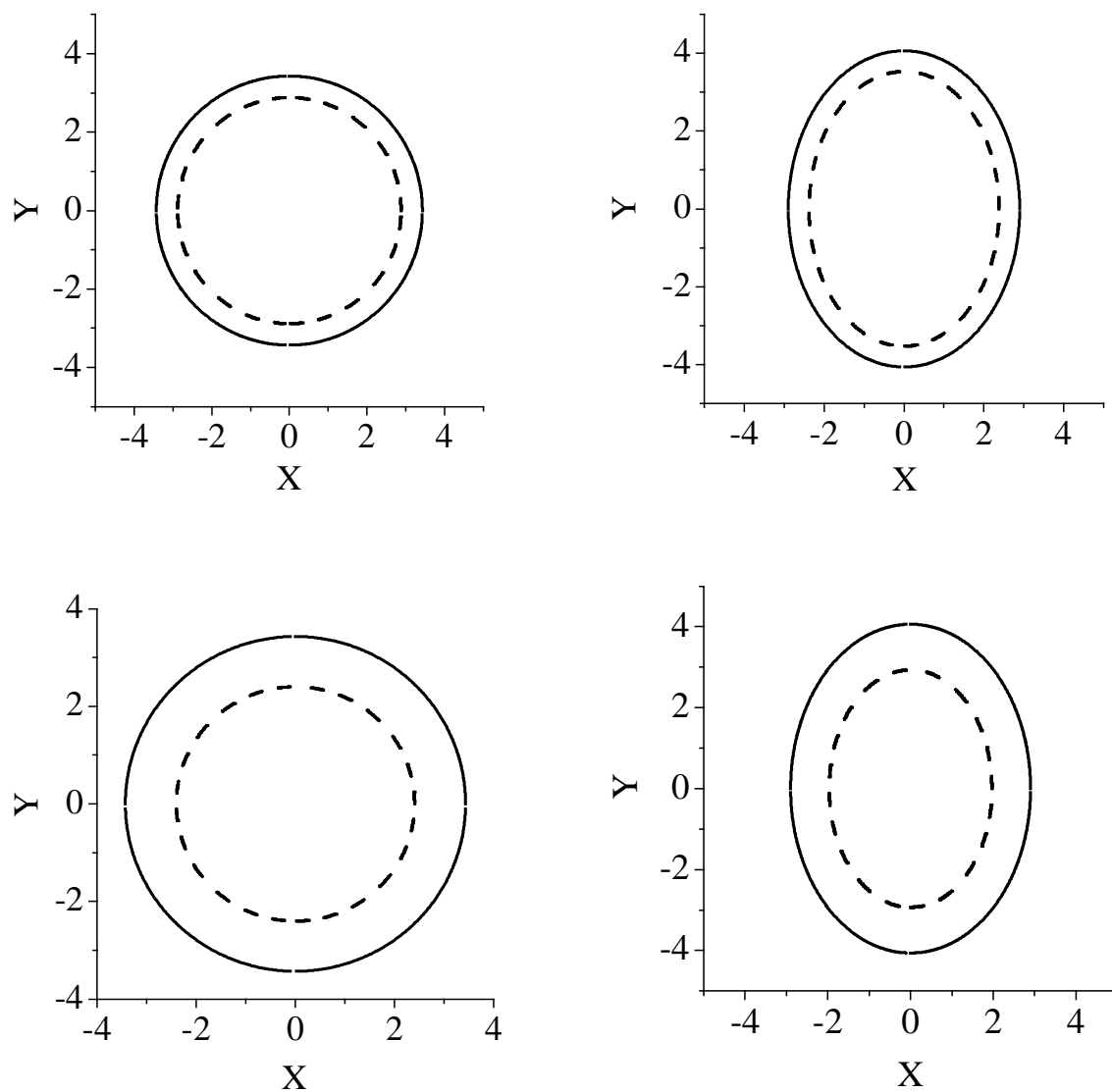


FIG. 4.24 – Solutions de l'équation de minimisation de la fonctionnelle (4.7) pour un pore ellipsoïdal de dimensions $8,1 \times 5,8$ et un pore cylindrique de diamètre $6,0 \text{ nm}$: (---) interface adsorbat/gaz, (—) interface adsorbat/substrat. Les pressions sont $0,1 P_0$ (en haut) et $0,53 P_0$ (en bas).

4.4 Discussion

En conclusion de ce chapitre, nous rappelons les résultats importants obtenus au cours des différentes études présentées. Les différentes morphologies de pore que nous avons traitées, vont nous permettre de discuter les prédictions de la théorie Frenkel Halsey et Hill mais aussi la validité des surfaces déterminées à partir des isothermes d'adsorption *via* le modèle BET (chapitre 2, paragraphe 1).

4.4.1 Retour au silicium mésoporeux

A partir de l'isotherme d'adsorption d'azote obtenue à 77 K pour une couche de silicium poreux (porosité 70 %), le t-plot extrait en utilisant la distribution de tailles de pore de l'échantillon surestime de manière importante le t-plot déterminé en considérant la surface géométrique du matériau. Du point de vue de la caractérisation des matériaux poreux, ce résultat montre que la seule connaissance de la dimension des pores n'est pas suffisante pour estimer l'épaisseur du film adsorbé. L'épaisseur du film adsorbé obtenue en considérant la surface d'adsorption de la couche de silicium mésoporeux est similaire à celle obtenue pour un oxyde céramique MCM 41 dont les pores sont de morphologie cylindrique. Ce résultat semble indiquer que pour de grands mésopores, tels que ceux du silicium poreux, la forme irrégulière des pores ne modifie pas de manière importante l'adsorption de gaz avant condensation.

Les simulations Monte Carlo d'adsorption d'argon dans des mésopores cylindriques de différents diamètres montrent en accord avec les résultats expérimentaux qu'il n'y a pas d'effet de confinement sur la physisorption de gaz pour des pores d'une dimension supérieure à une dizaine de diamètre atomique ou moléculaire (adsorbat). Cette étude de l'effet de confinement a en outre permis de soulever un point intéressant : les t-plots prédits par le modèle CDP présentent un effet d'accélération pour des pressions proches de la pression de condensation capillaire. Nous avons précisé que cet effet est dû au fait que le modèle CDP décrit une boucle de Van der Waals du fluide confiné. De plus, nous avons indiqué qu'il est possible expérimentalement que le désordre morphologique et/ou topologique des échantillons induise aussi un tel effet d'accroissement brutal de l'épaisseur du film adsorbé. Pour illustrer notre propos, imaginons un pore de section polygonale : nous avons vu dans le cas du pore hexagonal que l'interface gaz/adsorbat passe d'une forme quasi-identique à celle du pore vers une forme plus symétrique (cylindrique). Pour une forme de pore très irrégulière, cette modification qui consiste à lisser l'interface gaz/adsorbat peut correspondre *a priori* à une brusque augmentation réversible de la quantité adsorbée.

Ce résultat est important car indique que la branche d'adsorption des boucles d'hystérésis de condensation capillaire ne correspond pas uniquement à la condensation du fluide au sein des pores comme cela est généralement admis dans la littérature. Nous revenons au cours du chapitre suivant sur la possibilité d'un tel phénomène et son effet sur la pression

de condensation.

Nous avons aussi au cours de ce chapitre étudié l'effet de la rugosité de surface/microporosité sur la physisorption de gaz. Les résultats obtenus par simulation moléculaires permettent d'expliquer la présence d'un t-plot apparent plus fort pour les échantillons SBA-15 que pour les oxydes céramiques de type MCM 41. Concernant la caractérisation des solides mésoporeux, nos résultats montrent qu'il est possible connaissant la taille moyenne des pores d'un échantillon de déterminer la rugosité/microporosité de la surface du matériau. Enfin, en considérant le cas d'un pore présentant une constriction, nous avons pu montrer que l'existence d'un tel défaut morphologique peut conduire à une estimation erronée de l'épaisseur du film adsorbé. Qu'il s'agisse d'une rugosité de surface ou d'une constriction, ces propriétés peuvent sensiblement augmenter l'épaisseur apparente du film adsorbé. Les simulations d'adsorption d'argon à 77 K dans un pore de section hexagonale ne permettent pas de mettre en évidence un effet sur l'épaisseur du film adsorbé par rapport au cas d'un pore cylindrique régulier. Il est néanmoins possible d'envisager que pour des pores de section plus irrégulière les simulations moléculaires mettraient en évidence un effet d'accroissement de l'épaisseur du film adsorbé. En particulier, des angles plus aigus que ceux d'un hexagone régulier devraient constituer des zones de condensation dès les très basses pressions et ainsi augmenter significativement la quantité adsorbée avant que l'ensemble du volume poreux ne soit rempli de la phase dense. Les simulations Monte Carlo que nous avons effectuées pour des pores de section ellipsoïdale ont été comparées à des pores cylindriques d'une section identique. Ces comparaisons indiquent que le film adsorbé au sein d'un pore ellipsoïdal est toujours plus épais que celui adsorbé dans un pore cylindrique équivalent.

4.4.2 Théorie Frenkel Halsey Hill

La théorie de Frenkel, Halsey et Hill que nous avons présentée au chapitre 2 permet de décrire l'allure des épaisseurs de films adsorbés $t(P/P_0)$ à l'aide de la loi semi-empirique [39] [40] [41] :

$$t(P/P_0) = \sigma \left\{ \frac{-\alpha}{\ln P/P_0} \right\}^{1/n} \quad (4.9)$$

où σ est le diamètre de l'atome adsorbé.

Pour identifier le rôle joué par les paramètres α et n , nous avons reporté sur la figure 4.25 les t-plots décrits par l'équation Frenkel Halsey Hill dans laquelle différents couples (α, n) ont été introduits. Les différents essais de fonction $t(P)$ obtenus montrent que pour une valeur de n fixée, le paramètre α détermine l'importance de l'épaisseur du film adsorbé. Ainsi, une modification du paramètre α pour une valeur de n fixée ne correspond qu'à une multiplication de l'épaisseur du film adsorbé par une constante. En revanche, pour une même valeur de α , une variation de l'exposant n modifie à la fois l'adsorption

4.4 Discussion

aux basses pressions (coude plus ou moins marqué) et la pression à laquelle on observe une déviation de l'épaisseur du film adsorbé par rapport au comportement obtenu pour un substrat plan. Nous avons déjà précisé au cours de ce chapitre que cette déviation à haute pression ne doit pas être considérée *a priori* comme un comportement physique du film adsorbé mais comme une simple propriété de la théorie qui considère le substrat adsorbant comme un milieu continu. Nous avons donc choisi dans cette étude de la validité de la théorie Frenkel Halsey Hill de ne pas considérer la partie divergente des fonctions $t(P)$ analysées.

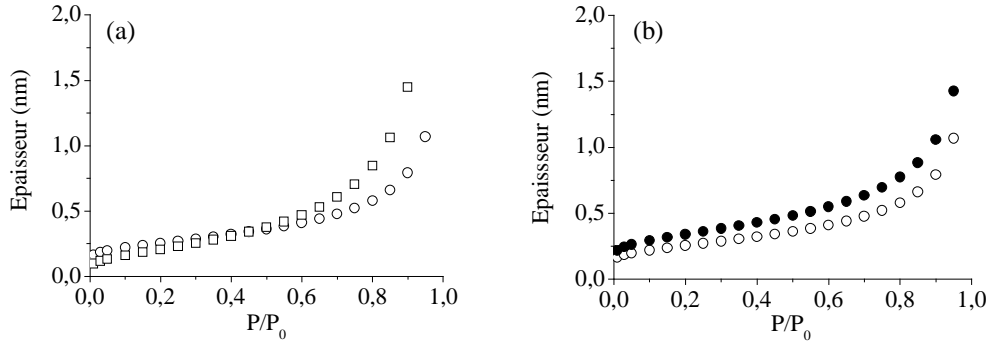


FIG. 4.25 – Épaisseur du film adsorbé décrite par l'équation de Frenkel Halsey Hill. (a) Pour une même valeur du paramètre $\alpha = 0,8$, $n = 2,4$ (\circ) et $n = 1,4$ (\square). (b) Pour une même valeur du paramètre $n = 2,4$, $\alpha = 0,8$ (\circ) et $\alpha = 1,6$ (\bullet).

L'exposant n , qui est relié aux interactions adsorbat/substrat, peut être estimé dans le cas d'un substrat plan par une intégration de l'interaction d'un atome avec l'ensemble des atomes du substrat [42]. Nous avons vérifié que pour le plan sur lequel nous avons simulé l'adsorption d'argon, la valeur obtenue $n = 3,05$ est bien proche de la valeur attendue théoriquement $n = 3$. Enfin, pour un adsorbat donné, α est censé ne dépendre que de la nature chimique du substrat et de la densité d'atomes du substrat (i.e. la densité de la silice non poreuse). Nous avons donc fixé sa valeur à celle obtenue pour le plan ($6,17 k_B T$) et nous avons déterminé la valeur de l'exposant n pour les différents pores cylindriques envisagés en simulation. Pour chaque système, il a été possible de déterminer un couple de paramètres (α, n) permettant de reproduire les données de simulation. La figure 4.26 présente, à titre d'exemples, les ajustements de la loi (4.9) pour reproduire les épaisseurs de film adsorbé obtenues pour le substrat plan et le pore cylindrique de diamètre 6,0 nm.

Le tableau 4.1 résume les valeurs de l'exposant n pour les différents pores cylindriques et le substrat plan traités en simulation Monte Carlo. La valeur obtenue dans le cas du substrat plan considéré en simulation est 2,4. Cette valeur est inférieure à la valeur théorique mais est en bon accord avec celle extraite de l'isotherme d'adsorption réalisée par Payne *et al.* sur une silice non poreuse $n = 2,3$ [43]. Enfin, cette valeur est aussi en accord avec de nombreuses estimations réalisées pour d'autre gaz que l'argon sur différents substrats non poreux (silice, rutile, alumine) [44] [45] qui montrent que

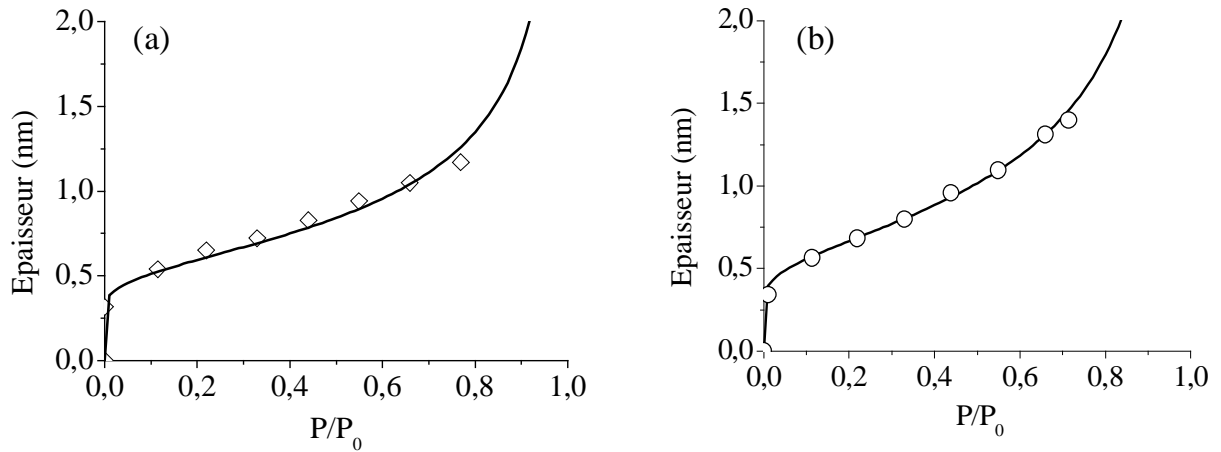


FIG. 4.26 – Ajustement d’une loi de type Frenkel-Halsey-Hill (4.9) afin de reproduire les données de simulation GCMC. (a) substrat plan : (◇) GCMC, (—) ajustement. (b) pore cylindrique de diamètre 6,0 nm : (○) GCMC, (—) ajustement. Le paramètre α a été fixé à la valeur obtenue pour le substrat plan (6,17 $k_B T$).

l’exposant n est systématiquement compris entre 2 et 3. Il semble que cet écart à la valeur théorique provient de ce que le développement limité permettant d’aboutir à une expression du potentiel adsorbat/substrat en r^{-3} (intégration des termes de dispersion en r^{-6} avec un plan) n’est pas valide pour décrire l’adsorption de la première monocouche. En effet, nous avons vu au chapitre 3 que cette expression découle d’une théorie perturbative valable pour des atomes en interaction suffisamment éloignés de façon à pouvoir négliger le recouvrement des orbitales atomiques. Or, pour la première monocouche, cette hypothèse semble discutable et est la raison pour laquelle nous utilisons, dans le cas des simulations, des fonctions de “damping” permettant de corriger les potentiels. De manière intéressante, les valeurs obtenues par simulation pour les pores cylindriques d’un diamètre inférieur à 10,0 nm montrent que l’exposant n décroît lorsque la taille du pore décroît.

Simulations GCMC	Substrat Plan	Cylindre 10,0 nm	Cylindre 6,0 nm	Cylindre 4,0 nm
Exposant n	2,41	2,40	2,00	1,47

Tableau 4.1 - Valeur de l’exposant n de l’équation Frenkel Halsey Hill pour l’adsorption d’argon à 77 K dans des pores cylindriques et sur un substrat plan (simulation Monte Carlo dans l’ensemble grand canonique). Le paramètre α a été fixé à la valeur obtenue pour le substrat plan (6,17 $k_B T$).

4.4 Discussion

Nous avons réalisé le même travail à partir des données expérimentales obtenues par Kruk *et al.* [15] pour l'adsorption d'argon (77 K) dans des oxydes céramiques MCM 41. Nous avons fixé le paramètre α à la valeur permettant d'obtenir les meilleurs ajustements possibles et évalué la valeur de n pour différentes tailles de pores. Nous nous sommes limités au domaine de pressions où l'adsorption de gaz est réversible. En particulier, cela implique que nous n'avons pas considéré l'initiation du phénomène de condensation capillaire que traduit la divergence des fonctions $t(P)$ déterminées expérimentalement. Afin de comparer qualitativement les résultats obtenus en simulation et expérimentalement, nous présentons sur la figure 4.27 la valeur de l'exposant n dans le cas de l'adsorption d'argon (77 K) en fonction de l'inverse du rayon du pore R_0 normalisé au diamètre de l'atome d'adsorbat ($\sigma_{Ar} = 3,4 \text{ nm}$). Etant donné l'incertitude sur l'exposant n ($\pm 0,1$), il existe un bon accord entre les valeurs déterminées en simulation et celles obtenues à partir des données expérimentales. L'ensemble des épaisseurs de film adsorbé dont nous reportons les ajustements par une loi de type Frenkel Halsey Hill montrent que l'exposant n décroît lorsque la taille du pore décroît. De manière intéressante, on observe que l'exposant n continue de croître lorsque le diamètre des pores est supérieur à 4 nm . Ce résultat indique que l'exposant n varie rapidement avec la pente de l'épaisseur du film adsorbé $t(P)$ puisque nous avons observé des fonctions $t(P)$ similaires pour des tailles de pores supérieur au diamètre critique de $4,0 \text{ nm}$ (cf. paragraphe 1). L'ensemble de ces résultats montre que, si une loi de type Frenkel-Halsey-Hill peut être utilisée pour décrire l'évolution avec la pression de l'épaisseur du film adsorbé, l'équation (4.9) doit être corrigée pour prendre en compte la dépendance de l'exposant n avec la taille du pore.

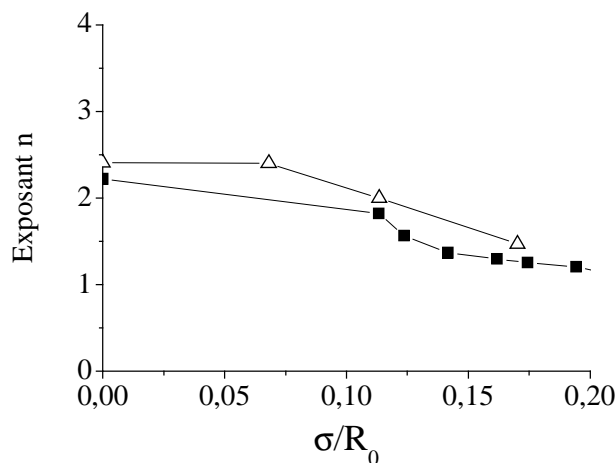


FIG. 4.27 – Valeur de l'exposant n en fonction de l'inverse du rayon du pore normalisé au diamètre de l'atome d'argon : (Δ) simulations Monte Carlo, (—) Modèle CDP 77 K, (---) Modèle CDP 87 K, (\square) Expérience 77 K [14], (\blacksquare) Expérience 87 K [15].

4.4.3 Modèle Brunauer, Emmett et Teller

Pour chaque morphologie de pore étudiée en simulation Monte Carlo, nous avons déterminé la surface extraite de l'isotherme d'adsorption correspondante *via* le modèle BET. La valeur de la surface occupée par un atome d'argon a été fixée à $0,138 \text{ nm}^2$ et les points utilisés pour obtenir la droite BET ont été sélectionnés dans la gamme de pressions relatives $[0; 0,4]$ (selon les recommandations couramment admises [46]). A titre d'exemples, les droites BET obtenues pour le pore cylindrique de diamètre 4 nm et le pore ellipsoïdal de section $8,1 \text{ nm} \times 5,8 \text{ nm}$ sont présentées sur la figure 4.28. Dans chaque cas, un comportement linéaire de la quantité BET en fonction de la pression relative de gaz a été observé.

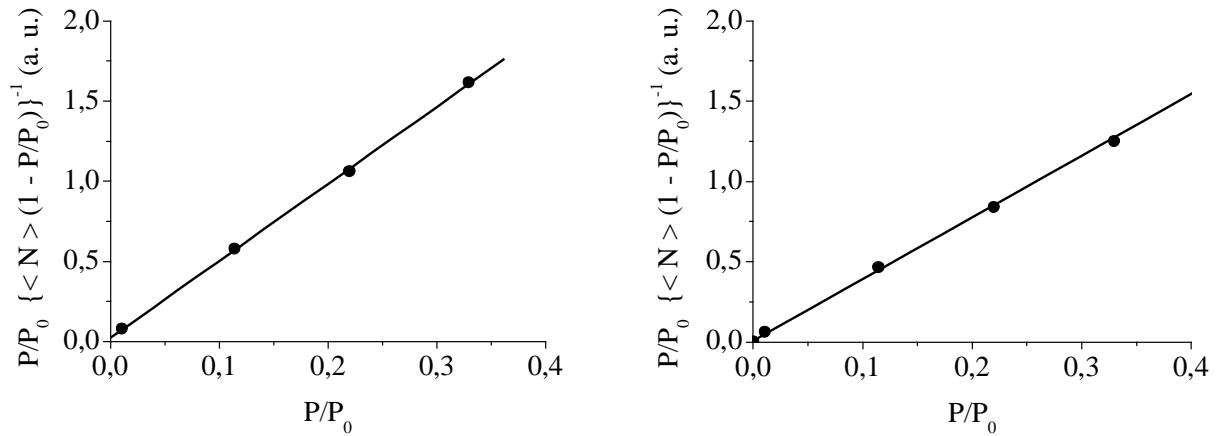


FIG. 4.28 – Droites BET extraites des isothermes d'adsorption obtenues en simulation Monte Carlo pour le pore cylindrique de diamètre $6,0 \text{ nm}$ et le pore ellipsoïdal de section $8,1 \text{ nm} \times 5,8 \text{ nm}$.

La comparaison de la surface géométrique et de la surface BET est reportée dans le tableau 4.2.

Pore	Cylindre $10,0 \text{ nm}$	Cylindre $6,0 \text{ nm}$	Cylindre $4,0 \text{ nm}$	Pore rugueux $9,4 \text{ nm}$	Ellipse $8,1 \text{ nm} \times 5,8 \text{ nm}$	Hexagone $10,0 \text{ nm}$
S_{BET}/S_{GEO}	1,25	1,42	1,72	1,33	1,51	1,39

Tableau 4.2 - Comparaison de la surface géométrique et de la surface extraite des isothermes d'adsorption de gaz *via* le modèle BET (Simulations Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique d'adsorption d'argon à 77 K).

4.4 Discussion

L'analyse BET des isothermes d'adsorption conduit à une valeur de la surface d'adsorption qui surestime systématiquement la surface géométrique intrinsèque du pore d'un facteur 1,2 à 1,7 pour le pore cylindrique de plus petit diamètre. Les résultats obtenus pour les différents pores cylindriques montre que l'accord entre les deux surfaces devient meilleur lorsque la taille du pore croît, même si l'écart reste de 20 % pour le pore de diamètre 10,0 nm. La comparaison des surfaces obtenues pour le pore rugueux et le pore cylindrique d'un diamètre sensiblement identique (10,0 nm) montre que l'effet de la rugosité contribue à hauteur de 10 % au désaccord observé. Si on compare le rapport des surfaces pour le pore ellipsoïdal et celui pour le pore cylindrique d'une section équivalente (6,0 nm), on observe que la différence entre 1,5 et 1,4 est la signature de l'effet de la dissymétrie du pore. D'une manière analogue, la comparaison entre le pore hexagonal et le pore cylindrique de diamètre 10,0 nm montre que 20 % du désaccord est dû à la morphologie angulaire du pore hexagonal. Gelb *et al.* ont aussi testé l'équation BET dans le cas de l'adsorption d'azote sur un substrat non régulier (verre poreux de silice) et obtenu des résultats similaires [47].

Afin de compléter cette étude de la validité du modèle BET, nous avons testé à l'aide du modèle CDP le comportement du rapport surface géométrique/surface BET en fonction de la taille du pore. La figure 4.29 présente pour l'azote (77,4 K) et l'argon (77,4 K et 100 K), le rapport de la surface géométrique et de la surface BET déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption calculée par le modèle CDP dans le cas de pores cylindriques de différents rayons. A l'instar des résultats de simulation, les isothermes d'adsorption Ar prédites par le modèle CDP montrent que pour des pores de petites dimensions la surface BET surestime la surface géométrique du pore. Pour des pores cylindriques identiques, le désaccord obtenu à partir des données de simulations moléculaires est néanmoins supérieur à celui trouvé pour les isothermes d'adsorption décrites par le modèle CDP. L'analyse des isothermes prédites par ce modèle montre que pour des pores d'un diamètre supérieur à 3-4 nm, la surface BET concorde avec la surface géométrique du pore ($< 5\%$). L'écart obtenu entre les deux surfaces est de 70 % pour un pore d'un diamètre 4 nm et reste de 25 % pour un pore de diamètre 10 nm. De manière intéressante, ces résultats obtenus pour l'adsorption d'argon sont indépendants de la température. Enfin, l'analyse des isothermes d'adsorption pour l'azote à 77 K montre que la surface BET surestime toujours la surface intrinsèque. Ce résultat est en accord avec les travaux réalisés par Jelinek *et al.* qui ont montrés dans le cas de substrats non poreux que la surface BET est supérieure de 20 % à la surface estimée par microscopie électronique en transmission [48].

L'ensemble de ces analyses obtenues à partir des isothermes d'adsorption du modèle CDP sont en bon accord avec les études menées dans le cas d'échantillons MCM 41 [49]. Leurs résultats montrent que la surface BET déterminée à partir de l'adsorption d'argon à 77 K est similaire à celle obtenue pour l'argon à 87 K mais est inférieure de 20 % à la surface BET extraite des isothermes d'adsorption d'azote [50].

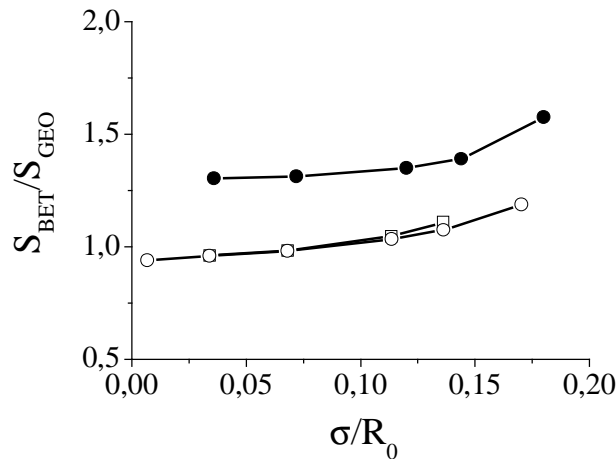


FIG. 4.29 – Comparaison pour différentes tailles de pore R_0 de la surface géométrique et de la surface BET extraite des isothermes d’adsorption calculées par le modèle CDP : (\circ) Argon 77 K, (\square) Argon 87 K, (\bullet) Azote 77 K.

La caractérisation par microscopie électronique en transmission des couches de silicium poreux permet d’estimer la surface spécifique d’un échantillon et offre la possibilité de tester expérimentalement la validité du modèle BET dans le cas de mésopores d’une géométrie non idéale [51]. La surface BET a été extraite de l’isotherme d’adsorption d’azote (77 K) obtenue pour la couche de silicium poreux de porosité 51 % (figure 4.1). La surface BET obtenue est ($248,3 \text{ m}^2/\text{g}$) surestime de 70 % la surface géométrique déterminée à partir de l’analyse d’image ($143,5 \text{ m}^2/\text{g}$). Nous avons aussi déterminé, pour le même échantillon, la surface BET à partir de l’isotherme d’adsorption d’argon à 77 K montrée sur la figure 4.30. La droite BET obtenue, présentée sur la même figure, conduit à une surface d’adsorption de $219,8 \text{ m}^2$. Le modèle BET surestime donc, dans le cas de l’argon, de 50 % la surface géométrique de l’échantillon. Les résultats obtenus à partir des expériences d’adsorption au sein d’une couche de silicium mésoporeux montrent, en accord avec les expériences de Kruk *et al.*, que la surface BET déterminée à l’azote est supérieure à celle pour l’argon (+ 10 %). Il semble que le rapport 1,5 de la surface BET et de la surface géométrique pour l’adsorption d’argon à 77 K puisse être expliqué par les différents effets envisagés dans ce travail de simulation (confinement, morphologie). Or, nous avons indiqué que l’adsorption au sein de la couche de silicium ne semble pas être modifiée par la forme irrégulière du pore (le désaccord devrait n’être que de 20 % au plus selon la simulation Monte Carlo). Nous pensons donc que le désaccord sur la surface d’adsorption entre le modèle BET et l’estimation à partir des clichés de microscopie ne relève pas de la morphologie des pores mais est lié à la nature chimique du couple adsorbat/substrat. En effet, l’ensemble des résultats obtenus pour l’argon concernent (hormis le silicium poreux) des substrats de silice. Il semble donc que la validité du modèle BET dépend du couple adsorbat/substrat considéré. Un résultat similaire à celui-ci est que pour un même substrat de silicium donné, le rapport de la surface BET et de la surface réelle dépend du gaz étudié (Ar ou N_2). Une autre façon d’interpréter ces résultats

4.4 Discussion

consiste à envisager qu'il existe une erreur importante sur la valeur utilisée dans le modèle BET de la surface occupée par l'atome/molécule d'adsorbat.

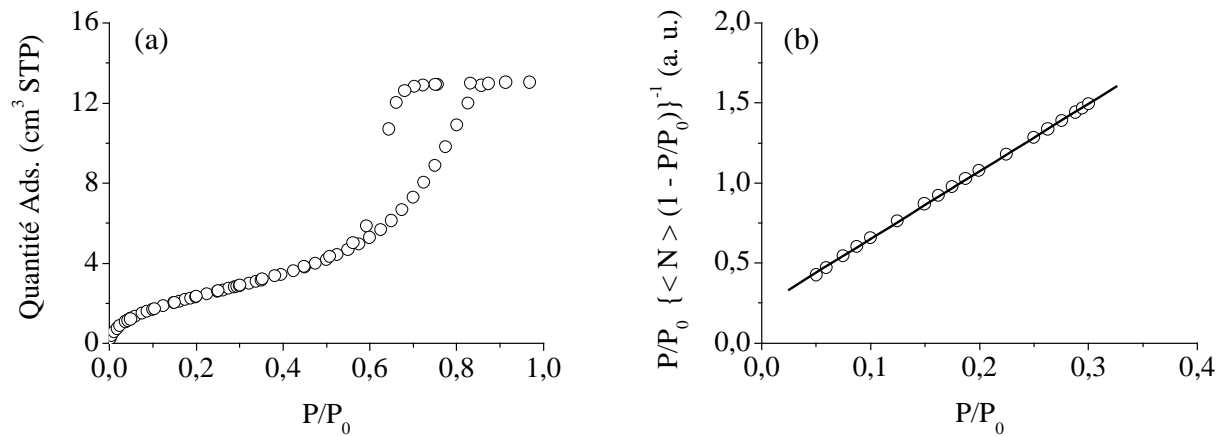


FIG. 4.30 – (a) Isotherme d'adsorption d'argon mesurée à 77 K dans une couche de silicium mésoporeux (porosité 51 %). (b) Droite BET extraite de l'isotherme d'adsorption montrée en (a).

Bibliographie

- [1] S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
- [2] K. S. W. Sing, *Chem. & Ind.*, 1520 (1968). K. S. W. Sing, “*Surface Area Determination*”, Eds. D. H. Everett et R. H. Ottewill, Butterworths, Londres (1970).
- [3] F. Celestini, *Physica Letters A*, **228**, 84 (1997).
- [4] R. J-M. Pellenq et R. P. O. Denoyel in *Fundamentals of Adsorption 7*, Eds. K. Kaneko, H. Kanoh et Y. Hanzawa, IK International Pub., p 352 (2002).
- [5] L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan et M. Sliwinska-Bartkowiak, *Rep. Prog. Phys.*, **62**, 1573 (1999).
- [6] M. W. Cole et W. F. Saam, *Phys. Rev. Lett.*, **32**, 985 (1974). W. F. Saam et M. W. Cole, *Phys. Rev. B*, **11**, 1086 (1975).
- [7] S. J. Gregg et K. S. W. Sing, “*Adsorption, Surface area and Porosity*”, Academic Press, London (1982).
- [8] H. Y. Zhu, X. S. Zhao, G. Q. Lu et D. D. Do, *Langmuir*, **12**, 6513 (1996).
- [9] H. Y. Zhu, G. Q. Lu et X. S. Zhao, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7371 (1998).
- [10] J. P. Coulomb, C. Martin, Y. Grillet, P. L. Llewellyn et G. André, “*Mesoporous molecular sieves 1998*”, eds. L. Bonneviot, F. Béland, C. Danumah, S. Giasson and S. Kaliaguine, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 117, Elsevier (1998).
- [11] B. Coasne, A. Grosman, N. Dupont-Pavlovsky, C. Ortega et M. Simon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1196 (2001).
- [12] B. Coasne, A. Grosman, C. Ortega et M. Simon, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 256102 (2002).
- [13] M. Kruk, M. Jaroniec et A. Sayari, *Langmuir*, **13**, 6267 (1997).
- [14] M. Kruk et M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4732 (2002).
- [15] M. Kruk et M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, **12**, 222 (2000).
- [16] M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo et C. H. Ko, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 292 (2000).
- [17] B. Coasne, A. Grosman, C. Ortega et R. J. M. Pellenq, *Proceedings of the 6th Int. Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VI)*, Studies in Surface Science and Catalysis 144, Eds. F. Rodriguez-Reinoso, B. McEnaney, J. Rouquerol et K. K. Unger, Elsevier, p. 35 (2002).
- [18] A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch et A. Vishnyakov, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, R1493 (2000).

- [19] M. W. Maddox et K. E. Gubbins, *Langmuir*, **11**, 3988 (1995).
- [20] G. H. Findenegg, A. Schreiber et E. Hoinkis, communication, *6th Int. Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VI)*, Alicante, Spain, May 8-11 (2002).
- [21] K. Morishige, H. Fujii, M. Uga et D. Kinakawa, *Langmuir*, **13**, 3494 (1997).
- [22] P. I. Ravikovitch, G. L. Haller et A. V. Neimark, *Adv. Coll. Interface Sci.*, **76-77**, 203 (1998).
- [23] U. Marini Bettolo Marconi et F. Van Swol, *Phys. Rev. A*, **39**, 4109 (1989).
- [24] P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov et A. V. Neimark *Phys. Rev. E*, **64**, 011602 (2001).
- [25] L. Sarkisov et P. A. Monson, *Langmuir*, **17**, 7600 (2001).
- [26] G. S. Heffelfinger, F. Van Swol et K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.*, **89**, 5202 (1988).
- [27] E. Bruno, U. Marini Bettolo Marconi et R. Evans, *Physica A*, **141**, 187 (1987).
- [28] R. J-M. Pellenq, B. Rousseau et P. E. Levitz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1207 (2001).
- [29] C. Chmiel, K. Karykowski, A. Patrykiewicz, W. Rzyso et S. Sokolowski, *Mol. Phys.* **81**, 691 (1994).
- [30] P. Llewellyn, communication privée (2002).
- [31] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko et R. Ryoo *Chem. Mater.*, **12**, 1961 (2000).
- [32] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka et G. D. Stucky, *Science* **279**, 548 (1998).
- [33] M. W. Maddox, J. P. Olivier et K. E. Gubbins, *Langmuir*, **13**, 1737 (1997).
- [34] D. Morineau, Y. Xia et C. Alba-Simionesco, soumis à *J. Chem. Phys.*.
- [35] R. J.M. Pellenq et P. Levitz, *Mol. Sim.*, **27**, 353 (2001).
- [36] M. J. Bojan et W. A. Steele, *Carbon*, **36**, 1417 (1998).
- [37] F. Celestini, Thèse, Université de Nice-Sophia Antipolis (1995).
- [38] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling et B. P. Flannery *Numerical recipes in Fortran 77 : the art of scientific computing*, Deuxième édition, Chap. 9, p. 372 (1992). Accessible en ligne (<http://www.nr.com/>).
- [39] J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1946).
- [40] G. D. Halsey, *J. Chem. Phys.*, **16**, 93 (1948).
- [41] T. L. Hill, *Adv. Catal.*, **4**, 211 (1952).
- [42] W. A. Steele, *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 13 (1980).
- [43] D. A. Payne, K. S. W. Sing et D. H. Turk *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 287 (1973).
- [44] F. S. Baker et K. S. W. Sing *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 605 (1976).
- [45] P. J. M. Carrot et K. S. W. Sing *Pure Appl. Chem.*, **61**, 1835 (1989).
- [46] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, P. A. Pierotti, J. Rouquerol et T. Siemieniewska *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
- [47] L. D. Gelb et K. E. Gubbins, *Langmuir*, **14**, 2097 (1998).

- [48] L. Jelinek et E. Sz. Kováts, *Langmuir*, **10**, 4225 (1994).
- [49] M. Thommes, R. Köhn et M. Fröba, *Appl. Surf. Sci.*, 7843, 1 (2002).
- [50] M. Kruk et M. Jaroniec, *Microporous Mesoporous Mater.*, **44-45**, 725 (2001).
- [51] B. Coasne, *Adsorption de gaz dans des matériaux mésoporeux*, Rapport de stage - DEA de Physique des Solides - sous la direction de Camille Ortega et Annie Grosman (1999).

Chapitre 5

Condensation capillaire dans un milieu mésoporeux

Ce chapitre est consacré à l'étude du phénomène de condensation capillaire dans un milieu mésoporeux (dimensions des pores de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres). Nous discutons également la nature de l'irréversibilité de ce phénomène. Les modèles tentant de rendre compte du phénomène de condensation capillaire sont fondés sur l'existence d'une interface courbe (ménisque) entre la phase adsorbée et le gaz. Ainsi, Cohan en 1938 explique l'irréversibilité du processus dans le cas de pores ouverts aux deux extrémités en associant, à l'adsorption, un ménisque cylindrique formé par le film moléculaire couvrant le pore, et à la désorption, un ménisque hémisphérique. Ce même raisonnement prévoyait en revanche la réversibilité de la transition de phase observée dans des pores ouverts uniquement à une extrémité en associant à l'adsorption et à la désorption le même ménisque hémisphérique. Les pressions de condensation pour chaque configuration de pore (ouvert à une ou deux extrémités) sont alors données par une étude de l'équilibre thermodynamique de l'interface correspondante en fonction de son rayon de courbure. Dans une telle description, le paramètre pertinent n'est pas le rayon du pore R_0 mais le rayon du pore diminué de l'épaisseur du film adsorbé ($R_0 - t$).

Ce chapitre a pour objet une discussion qualitative et quantitative de la branche d'adsorption des boucles d'hystérésis associées à l'irréversibilité du phénomène de condensation capillaire (dans un mésopore). La première partie traite de la transition gaz/liquide d'un fluide confiné dans une matrice mésoporeuse. Nous rappelons brièvement la conjecture proposée par Cohan avant d'en présenter une tentative de validation expérimentale à l'aide du silicium poreux. Cette étude est menée parallèlement à des simulations Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique d'adsorption d'argon dans des pores identiques ouverts à une ou deux extrémités. A l'aide des modèles présentés dans le chapitre 2, nous présentons dans la deuxième partie une étude des pressions de condensation attendues dans le cas d'une distribution de tailles de pore dont la section est de géométrie circulaire. Pour rendre compte des résultats expérimentaux, nous discutons dans une troisième partie l'effet des défauts morphologiques du pore (section dissymétrique, angulaire, présence d'une constriction) sur la pression de condensation du fluide confiné. La quatrième partie

est une discussion sur l'origine de l'irréversibilité du phénomène de condensation capillaire. Nous examinons en particulier la nature de la branche de désorption des isothermes d'adsorption et discutons l'effet de la morphologie du substrat sur la forme de la boucle d'hystérésis. Enfin, la dernière partie est une discussion/conclusion de l'ensemble des résultats obtenus dans ce chapitre.

5.1 Condensation dans un pore ouvert à une ou deux extrémités

Le silicium poreux présente des mésopores tubulaires non interconnectés qu'il est possible d'obtenir ouvert à une ou deux extrémités selon que la couche est supportée ou non par le substrat de silicium compact (chapitre 1). La comparaison des scénarios de remplissage de ces deux configurations de pore permet d'étudier la nature thermodynamique du phénomène de condensation capillaire (transition à l'équilibre thermodynamique ou transition d'un état métastable vers un état stable).

5.1.1 Conjecture de Cohan

En 1938, Cohan proposa d'expliquer l'irréversibilité du phénomène de condensation capillaire dans un mésopore en associant, à l'adsorption une interface gaz/liquide cylindrique (formée par le film adsorbé sur la surface du pore), et à la désorption une interface hémisphérique (si mouillage parfait) entre le liquide qui occupe le pore et le gaz [1]. Les pressions de condensation et d'évaporation sont alors obtenues en introduisant ces différentes formes de ménisques dans l'équation de Kelvin qui décrit l'équilibre d'une interface gaz/liquide courbe (chapitre 2, paragraphe 2). Les pressions de condensation et d'évaporation d'un fluide confiné dans un pore de rayon R_0 dont la surface est recouverte d'un film adsorbé d'épaisseur $t(P)$ à la pression P sont :

$$\ln \left(\frac{P_c}{P_0} \right) = - \frac{\gamma^{3D}}{k_B T (\rho_a - \rho_g)} \frac{1}{R_0 - t(P_c)} \quad (\text{condensation}) \quad (5.1)$$

$$\ln \left(\frac{P_d}{P_0} \right) = - \frac{2\gamma^{3D}}{k_B T (\rho_a - \rho_g)} \frac{1}{R_0 - t(P_d)} \quad (\text{évaporation}) \quad (5.2)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température et γ^{3D} la tension de surface tridimensionnelle gaz/liquide. ρ_a et ρ_g sont respectivement les densités tridimensionnelles du liquide et du gaz confinés.

Les calculs de gaz sur réseau [2] et les simulations moléculaires [3] ont permis de clarifier cette description en montrant que, durant l'adsorption, le gaz peut persister au delà de la pression d'équilibre (états métastables de basse densité) alors qu'à la désorption l'évaporation se produit à l'équilibre thermodynamique. L'approche de Cohan prévoit, en revanche, la réversibilité de la condensation capillaire dans le cas d'un pore fermé en attribuant la même interface hémisphérique durant l'adsorption et la désorption. Outre cette conjecture (irréversibilité/réversibilité) proposée par Cohan, les prédictions du modèle sont :

- La pression de condensation d'un pore ouvert aux deux extrémités P_c doit être supérieure à celle d'un pore ouvert à une seule extrémité P_d .
- Pour une distribution de tailles de pore ouvert aux deux extrémités, les pentes des branches d'adsorption et de désorption doivent être similaires.
- La branche de désorption obtenue pour des pores ouverts aux deux extrémités doit correspondre à la branche d'adsorption/désorption mesurée pour des pores ouverts à une seule extrémité.

Le silicium poreux permet *a priori* de se placer dans les conditions pour tester la conjecture de Cohan en préparant une membrane poreuse (pores ouverts aux deux extrémités) et une couche poreuse (pores ouverts à une seule extrémité) identiques.

5.1.2 Etude expérimentale

Une membrane de silicium poreux a été obtenue à partir d'une couche poreuse (porosité 51 %) selon la procédure décrite précédemment dans ce manuscrit (chapitre 1, paragraphe 5). Nous avons notamment indiqué des arguments tendant à montrer que la membrane et la couche poreuse, formées dans les mêmes conditions électrochimiques, sont identiques. La distribution de tailles de pore des échantillons a été estimée à partir d'un traitement numérique d'une vue planaire de microscopie électronique (chapitre 1, paragraphe 2). La distribution de tailles correspondant à des pores cylindriques dont la section a une aire identique à celle des pores réels est montrée sur la figure 5.1. La dimension moyenne des pores est 13 nm avec une déviation standard de ± 6 nm [4].

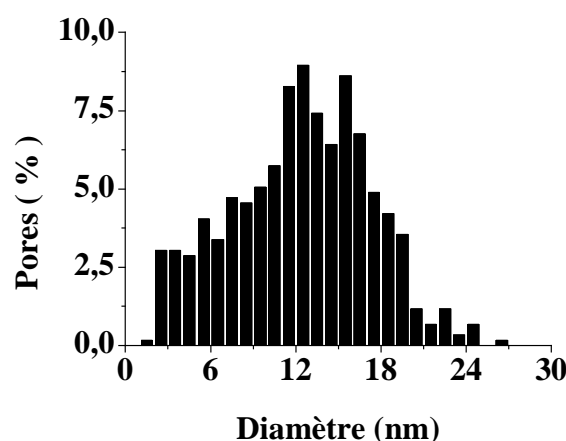


FIG. 5.1 – Distribution de tailles de pore des couches de silicium mésoporeux de porosité 51 %. Les tailles de pores sont estimées à partir d'un traitement numérique des images de microscopie électronique en transmission et correspondent aux diamètres de cercles qui auraient la même surface que la section des pores.

Les mesures d'adsorption isotherme de gaz ont été réalisées selon une méthode volumétrique discontinue que nous avons détaillée au chapitre 2. Les échantillons ont été dégazés pendant quelques heures à température ambiante avant de débiter l'analyse. La passivation de la surface des pores par des groupe hydrides SiH_x ($x = 1, 2, 3$) est stable à l'échelle de quelques jours et n'est pas modifiée par ce dégazage [5]. La figure 5.2 présente les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K correspondant à deux couches de silicium mésoporeux, l'une présentant des pores ouverts à une seule extrémité, l'autre des pores ouverts aux deux extrémités (la distribution de tailles de pore est celle montrée sur la figure 5.1). Les deux cycles adsorption/désorption présentent une boucle d'hystérésis large et dissymétrique correspondant au type H2 de la classification IUPAC [6] ou au type E de la classification de de Boer [7]. La quantité de gaz augmente rapidement pour des pressions comprises entre $0,55 P_0$ et $0,8 P_0$ puis atteint un plateau qui indique que tous les pores sont remplis de la phase dense. Le processus de désorption se produit sur une gamme de pressions environ 3 fois plus étroite que celle sur laquelle on observe la condensation. En supposant que la densité de la phase dense est identique à celle de l'azote liquide tridimensionnel, le volume poreux extrait de la quantité adsorbée dans la région du plateau est en très bon accord avec la valeur déterminée à partir des mesures gravimétriques ($\lesssim 2 - 3 \%$).

En contradiction avec le modèle de Cohan, l'isotherme d'adsorption obtenue pour la couche présentant des pores ouverts à une seule extrémité est irréversible [8]. Ce résultat a pu être reproduit pour des couches d'une porosité différente (70 %) et donc pour des tailles de pores différentes (supérieures) à celles envisagées ici [9]. Les boucles d'hystérésis obtenues pour la couche poreuse et la membrane poreuse sont de forme identique (type H2). Comme nous le verrons plus tard, nous avons vérifié en préparant des couches poreuses de différentes distributions de tailles de pore (13 nm - 50 nm) que la position de la

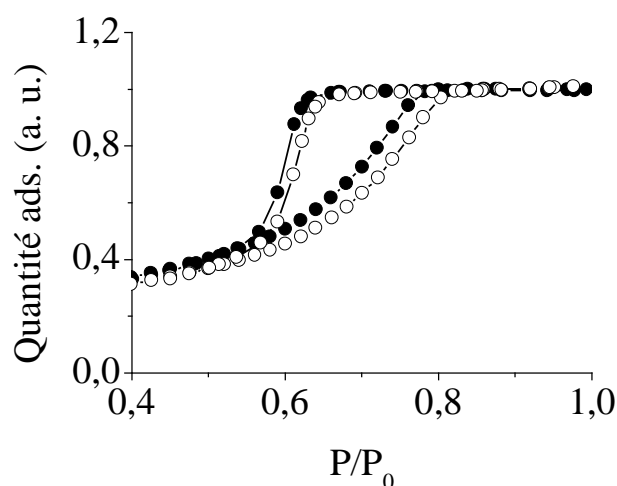


FIG. 5.2 – Isotherme d'adsorption N_2 (77 K) dans une membrane de silicium poreux dont les pores sont ouverts aux deux extrémités (○) et dans une couche de silicium poreux dont les pores sont ouverts à une seule extrémité (●). La distribution de tailles de pore des échantillons (porosité 51 %) est montrée sur la figure 5.1.

branche de désorption est déplacée sur l'axe des pressions mais que la forme de la boucle d'hystérésis reste dissymétrique (cf. figure 5.29 à la fin de ce chapitre). Dans le cas des pores ouverts aux deux extrémités, nous avons vérifié qu'une telle dissymétrie de boucle est en contradiction avec les prédictions du modèle de Cohan. Des calculs reposant sur les pressions de condensation et d'évaporation proposées par Cohan montrent en effet que la boucle d'hystérésis est attendue de forme symétrique (branches d'adsorption et de désorption quasi-parallèles). Enfin, nous avons vu au chapitre 2 que les calculs de fonctionnelle de densité menés dans des pores indépendants de différentes tailles par Ball et Evans [10] confirment que la boucle d'hystérésis attendue, en supposant la désorption à l'équilibre thermodynamique, est plutôt symétrique (cf. chapitre 2, figure 2.20). Ceci indique que le processus de désorption observé expérimentalement pour le silicium poreux ne peut pas *a priori* être décrit par une approche de pores cylindriques indépendants au sein desquels la désorption du fluide se produirait à la pression d'équilibre thermodynamique [11].

Le processus de désorption et l'origine de l'irréversibilité du phénomène de condensation capillaire font l'objet du quatrième paragraphe de ce chapitre. Dans les deux paragraphes suivants, nous nous attachons plutôt à discuter les processus d'adsorption. Les positions relatives des branches d'adsorption obtenues expérimentalement pour la couche et la membrane de silicium poreux mettent *a priori* en évidence des mécanismes d'adsorption/condensation différents pour ces deux configurations de pore. Ces scénarios de remplissage sont qualitativement en accord avec le modèle de Cohan qui propose que la condensation dans un pore ouvert aux deux extrémités s'effectue à une pression supérieure à la pression de condensation d'un pore ouvert à une seule extrémité ($P_c > P_d$).

5.1 Condensation dans un pore ouvert à une ou deux extrémités

Le rapport des logarithmes des pressions de condensation dans un pore ouvert à une ou deux extrémités est attendu, dans le cadre du modèle de Cohan, à une valeur légèrement inférieure à 2. L'écart à la valeur 2 provient de ce que l'épaisseur du film $t(P)$ est plus importante à la pression P_c qu'à la pression P_d :

$$\frac{\ln(P_d/P_0)}{\ln(P_c/P_0)} = -\frac{2(R_0 - t(P_c))}{(R_0 - t(P_d))} \lesssim 2 \quad (5.3)$$

Dans le cas de la distribution de tailles de pore du silicium poreux ($\sim 13 \text{ nm}$), nous avons pu estimé le rapport en utilisant une loi de type Frenkel Halsey Hill (chapitre 2, paragraphe 2). La valeur attendue théoriquement est 1,8. Ce même rapport obtenu expérimentalement est nettement inférieur puisque la valeur est 1,25. Ce désaccord important peut s'expliquer si l'on envisage que la condensation dans un pore ouvert aux deux extrémités (transition d'un état métastable vers un état stable) s'effectue à une pression inférieure à la pression de condensation spinodale décrite par le modèle de Cohan. En effet, les descriptions théoriques montrent que la condensation dans un pore cylindrique ouvert aux deux extrémités se produit lorsque l'interface cylindrique gaz/adsorbat devient instable (limite de métastabilité) [12] [13]. Or, d'un point de vue expérimental, cette pression de condensation pour un pore ouvert peut se situer à une pression inférieure à la pression théorique puisque les fluctuations de l'interface gaz/adsorbat ou la présence d'impuretés peuvent initier la transition alors qu'il existe encore une barrière énergétique de métastabilité à franchir [14]. En revanche, la condensation dans un pore ouvert à une seule extrémité correspond au déplacement d'un ménisque hémisphérique, initialement formé au fond du pore, et doit se produire à la pression d'équilibre thermodynamique comme proposé dans le modèle de Cohan. Cette interprétation du décalage entre les pressions de condensation pour les échantillons présentant des pores ouverts à une ou aux deux extrémités est sous réserve que ces deux matériaux présentent des pores identiques. Nous avons indiqué au chapitre 1 un ensemble d'arguments qui semblent conforter cette idée. De plus, nous avons pu vérifier que les membranes (pores ouverts aux deux extrémités) et couches (pores ouverts à une seule extrémité) de silicium poreux ont des volumes spécifiques égaux (à 1 % près). En revanche, le fait d'observer sur les deux isothermes d'adsorption de la figure 5.2 des quantités adsorbées avant condensation ($P < 0,6 P_0$) différentes semble indiquer que ces matériaux ont des surfaces d'adsorption différentes. Une interprétation possible de ce résultat est la suivante : nous pensons que ceci est dû à la zone où la membrane a été détachée de son substrat. En effet, pour séparer la couche poreuse de son substrat (et obtenir la membrane poreuse), nous passons dans un régime d'électropolissage au cours duquel les parois de silicium sont attaquées au fond des pores. Cette attaque est à la fois "frontale" (continuation de la formation des pores) et "latérale" (dissolution des parois). Ainsi, cette région attaquée à l'une des extrémités des pores de la membrane poreuse n'existe pas dans le cas de la couche poreuse. Les vitesses d'attaque étant de l'ordre du micron par minute et la durée de l'électropolissage de l'ordre de 30 secondes, cette région devrait être d'une épaisseur d'environ de 0,5 micron, ce qui correspond à 2,5 % du volume total (les couches étudiées sont d'une épaisseur totale de

20 microns). L'existence de cette région interfaciale avec des pores de taille plus grande permettrait d'expliquer, qu'après normalisation, la membrane apparaisse avec une surface d'adsorption plus faible que celle de la couche supportée par le substrat de silicium compact. Dans une telle perspective, nous pensons qu'à part l'existence de cette zone interfaciale située à l'une des extrémités des pores de la membrane poreuse, les pores des deux échantillons sont identiques. Nous interprétons alors le décalage entre les pressions de condensation pour les deux échantillons comme la signature de deux mécanismes de remplissage distincts tels que proposés par le modèle de Cohan. Néanmoins, nous devons noter qu'une autre interprétation possible de ce décalage entre pressions de condensation consiste à envisager que les pores des deux matériaux sont différents. Nous discutons de nouveau ce point important à la fin de ce chapitre.

Afin de valider par une approche microscopique cette description mésoscopique en terme de ménisques, nous avons étudié par simulation Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique (GCMC) l'adsorption d'argon à 77 K dans deux pores cylindriques de même dimensions, l'un ouvert aux deux extrémités, l'autre ouvert à une seule extrémité.

5.1.3 Simulation Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique

La figure 5.3 présente une coupe transversale des deux pores envisagés dont le diamètre est $6,0 \text{ nm}$. Le pore ouvert à une extrémité est de longueur finie ($5,3 \text{ nm}$) et débouche sur une surface externe plane. Par l'application de conditions périodiques aux limites (chapitre 3, paragraphe 3), le pore ouvert aux deux extrémités est infiniment long. Nous discutons plus loin l'effet de la longueur infinie du pore sur le processus de désorption du fluide confiné. Les résultats, présentés dans le cadre de cette étude des scénarios de remplissage, resteraient valables si nous avions envisagé un pore ouvert aux deux extrémités de longueur finie.

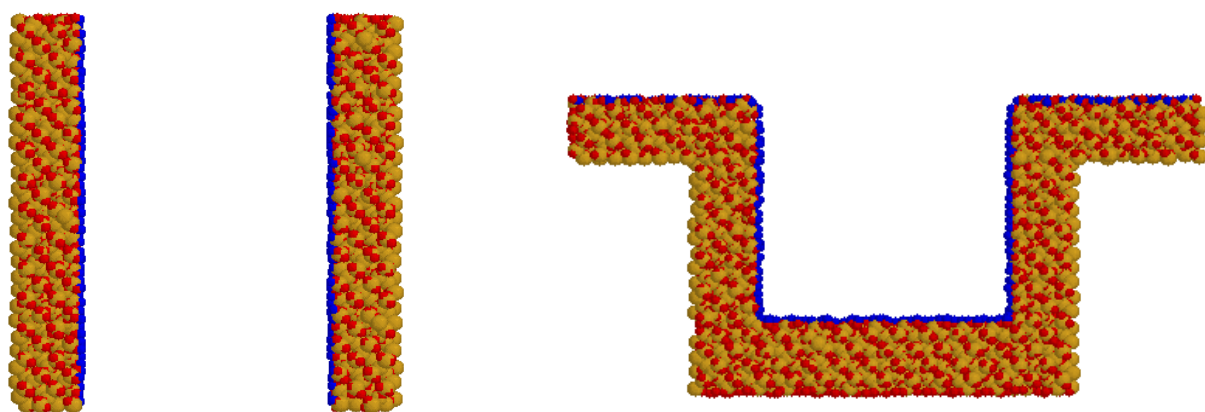


FIG. 5.3 – Coupe transversale d'un pore cylindrique ouvert aux deux extrémités (à gauche) et d'un pore cylindrique ouvert à une seule extrémité et débouchant sur une surface externe plane (à droite). Les atomes de silicium sont en jaune, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'hydrogène en bleu. Le diamètre des pores est de $6,0 \text{ nm}$. Le pore ouvert à une seule extrémité est de longueur $5,3 \text{ nm}$.

la figure 5.4 présente, pour différentes pressions, des représentations 2D des atomes d'argon adsorbés à 77 K dans les deux pores : l'abscisse indique la distance d'un atome donné à l'axe du pore (\AA) et l'ordonnée la position de l'atome le long de cet axe (\AA). En accord avec la description de Cohan, nous observons bien dans le cas du pore ouvert aux deux extrémités, la présence d'une interface cylindrique et la condensation, située autour d'une pression de $0,72 P_0$, se traduit par un saut (discontinuité) de la quantité adsorbée. Dans le cas du pore ouvert à une seule extrémité, l'adsorption des atomes d'argon au fond du pore conduit à l'apparition d'une interface hémisphérique dès les très basses pressions. Le remplissage du pore est continu à pression variable et correspond au déplacement du ménisque le long de l'axe du pore.

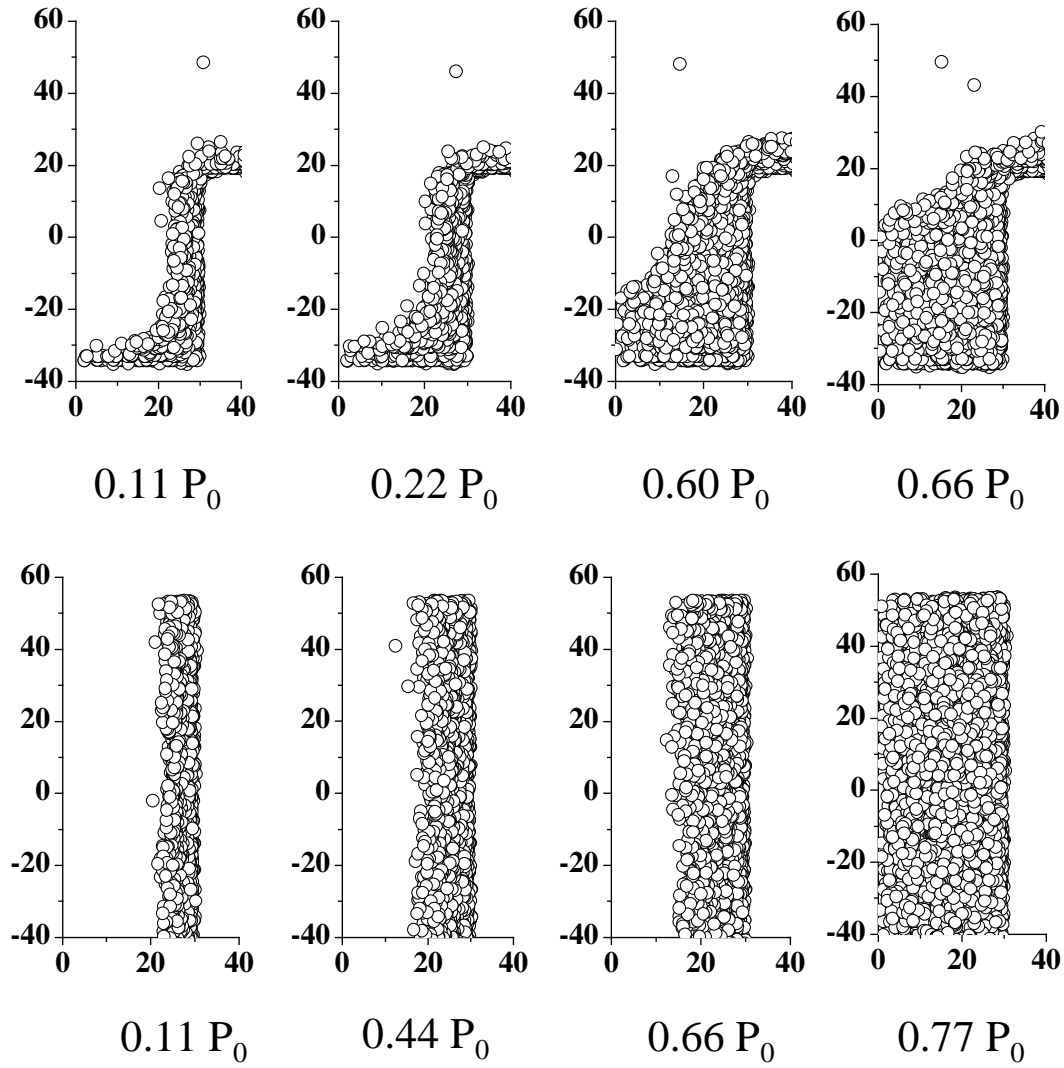


FIG. 5.4 – Représentation 2D des atomes Ar adsorbés (77 K) à différentes pressions dans un pore ouvert à une extrémité (*en haut*) et un pore ouvert aux deux extrémités (*en bas*). L'abscisse indique la distance d'un atome donné à l'axe du pore (en Å) et l'ordonnée la position de l'atome le long de cet axe (en Å).

5.1 Condensation dans un pore ouvert à une ou deux extrémités

Les isothermes d'adsorption d'argon (77 K) obtenues pour les deux pores sont comparées sur la figure 5.5. Dans le cas du pore ouvert à une seule extrémité, seuls les atomes situés au sein de la cavité ont été considérés ; le nombre d'atomes adsorbés sur la surface externe a été soustrait. Dans chaque cas, la quantité adsorbée a été normalisée au nombre d'atomes contenus dans le pore après condensation. En accord avec les résultats expérimentaux obtenus pour l'adsorption d'azote (77 K) dans les pores du silicium poreux, la densité de l'argon confiné (après condensation) en simulation est égale à la densité tridimensionnelle ($\rho \sim 1,49 \text{ g/cm}^3$).

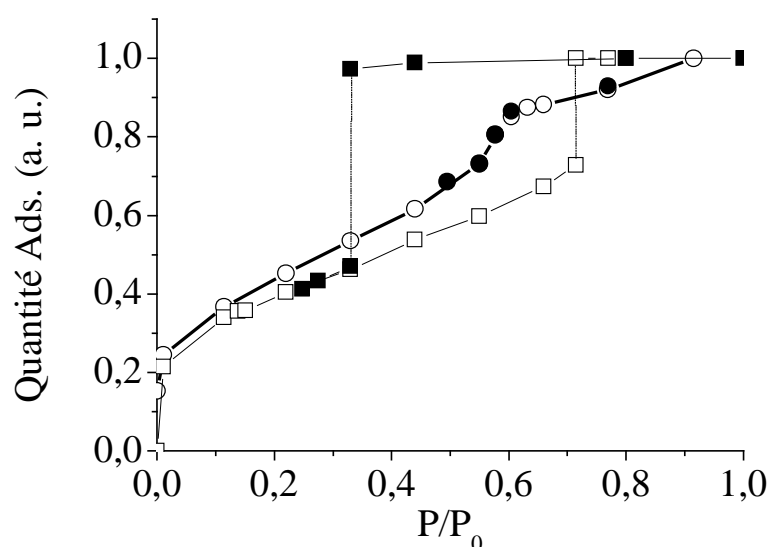


FIG. 5.5 – Isotherme d'adsorption Ar à 77 K dans un pore ouvert à une seule extrémité (\circ : Adsorption, \bullet : Désorption) et dans un pore ouvert aux deux extrémités (\square : Adsorption, \blacksquare : Désorption). Le diamètre des pores est $6,0 \text{ nm}$.

Les isothermes d'adsorption obtenues par simulation Monte Carlo montrent que la pression de remplissage du pore ouvert à une seule extrémité ($P \sim 0,58 P_0$) est inférieure à la pression de condensation du pore ouvert aux deux extrémités ($P \sim 0,73 P_0$). Le rapport des logarithmes des pressions de remplissage de ces deux pores est 1,85. Ces résultats sont en accord avec le modèle de Cohan. Enfin, ces résultats permettent de clarifier la nature des processus d'adsorption : la condensation dans le pore ouvert aux deux extrémités correspond à la transition d'un état métastable vers un état stable (discontinuité), alors que dans le cas du pore ouvert à une seule extrémité, la présence du ménisque au fond du pore constitue une zone de nucléation de la phase liquide et impose que la transition se produise à l'équilibre thermodynamique. La quantité adsorbée au sein du pore ouvert à une seule extrémité continue de croître après que le remplissage s'est produit ($P \sim 0,58 P_0$) et n'arrive à sa valeur maximale que pour une pression proche de la pression de vapeur saturante P_0 . Cette variation de quantité adsorbée est due à la déformation de l'interface adsorbat/gaz lorsque la pression est changée. En accord avec l'équation de Kelvin, nous observons qu'une augmentation de la pression a pour effet

de diminuer la courbure de l'interface qui devient plane (rayon de courbure infinie) à la pression P_0 . Ce résultat est lié à la taille (longueur) finie du système. En effet, pour un pore ouvert à une extrémité de longueur infinie, les variations de quantité adsorbée associées à la déformation du ménisque deviennent négligeables devant le nombre de particules contenues dans le pore. Enfin, nous observerions un comportement analogue à celui obtenu pour le pore ouvert aux deux extrémités (saturation de la quantité adsorbée après condensation). L'effet de taille finie du système permet d'expliquer que le remplissage du pore ouvert à une seule extrémité ne correspondent pas à un saut de la quantité adsorbée. Considérons des pores ouverts à une seule extrémité d'un même diamètre mais de différentes longueurs. Le déplacement du ménisque le long de l'axe des pores s'effectue sur une même gamme de pressions et la transition apparaît de plus en plus raide lorsque la longueur du pore augmente. Ainsi, pour un pore infiniment long, le remplissage correspond à une discontinuité et l'on retrouve un comportement de transition du premier ordre [15]. La condensation doit néanmoins rester réversible car le fond du pore (zone de nucléation de la phase liquide) impose que celle-ci se produise à l'équilibre thermodynamique.

Enfin, les simulations Monte Carlo montrent que la transition est irréversible dans le cas du pore ouvert aux deux extrémités alors qu'elle est réversible dans le cas du pore ouvert à une seule extrémité. Nos résultats sont en parfait accord avec les simulations Monte Carlo effectuées par Sarkisov et Monson [16] et Gelb [17]. En particulier, les simulations de Gelb montrent que nos résultats restent valables si l'on considère des pores d'une longueur de 100 nm [17]. La nature de la boucle d'hystérésis dans le cas du pore ouvert aux deux extrémités est cependant différente de celle proposée par Cohan. Le modèle de Cohan associe l'irréversibilité à la différence de géométrie de l'interface gaz/adsorbat au cours de l'adsorption (métastabilité) et de la désorption (équilibre thermodynamique). La raison pour laquelle nous observons par simulation une branche de désorption aussi basse est que le processus d'évaporation n'est pas une transition entre deux états stables du système mais correspond, à l'instar du processus d'adsorption, à un passage d'un état métastable (liquide sous critique) vers un état stable [18]. A des pressions inférieures à la pression d'équilibre thermodynamique, la branche de désorption décrit des états métastables du système et le point où l'évaporation se produit est la pression de désorption spinodale du fluide. Il s'agit de la pression en dessous de laquelle la phase liquide devient instable et spontanément s'évapore. En termes mathématiques, la pression spinodale correspond à la disparition du minimum local qui définit l'état métastable ; en dessous de cette pression, il n'existe qu'un seul état stable du système [19] [20].

L'observation d'un tel processus spinodal est due à l'utilisation en simulation de conditions périodiques aux limites. Le pore étant ainsi de longueur infinie, il n'existe pas d'interface gaz/liquide physique lors de la désorption. Il n'y a donc pas de zone de nucléation de la phase gazeuse et le liquide peut persister de manière métastable en deçà de la pression d'équilibre thermodynamique. Dans le cas de pores ouverts aux deux extrémités mais de longueur finie, différentes approches ont permis de montrer que la transition s'effectue

à la pression d'équilibre thermodynamique. Ce résultat a pu être mis en évidence par simulation moléculaire de type Monte Carlo [3] [21] ou de type dynamique moléculaire [13]).

Bien que la branche de désorption obtenue par simulation dans le pore infini ne corresponde pas à l'équilibre, les résultats que nous obtenons valident néanmoins, à une échelle nanométrique, le modèle de Cohan en mettant en évidence un mécanisme de remplissage d'un pore ouvert aux deux extrémités différent de celui d'un pore ouvert à une seule extrémité. En particulier, ces résultats montrent qu'il est possible de déterminer la pression de transition à l'équilibre thermodynamique d'un pore de longueur infinie en simulant l'adsorption (réversible) d'un pore identique mais ouvert à une seule extrémité. Enfin, bien que le modèle de Cohan permette d'expliquer qualitativement la position relative des branches d'adsorption observées pour la couche et la membrane de silicium poreux, l'observation d'une boucle d'hystérésis dans le cas des pores ouverts à une seule extrémité reste mystérieuse. Nous discutons ce résultat surprenant à la fin de ce chapitre lors d'une étude de l'origine de l'irréversibilité de la condensation capillaire.

5.2 Condensation dans une assemblée de mésopores

Ce paragraphe présente une étude de la condensation dans une assemblée de mésopores cylindriques indépendants (non connectés). Nous discutons la position sur l'axe des pressions des branches de condensation attendues théoriquement pour un matériau présentant une distribution de tailles de pore. La figure 5.6 présente les isothermes d'adsorption d'azote (77 K) obtenues pour une membrane de silicium poreux (porosité 51 %) et pour un échantillon MCM 41. La distribution de tailles de pore de la membrane de silicium poreux (pores ouverts aux deux extrémités), montrée sur la figure 5.1, indique que la dimension moyenne des pores est 13,0 nm. L'échantillon MCM 41, caractérisé par diffraction de rayons X et microscopie électronique en transmission [22], présente des pores quasi-cylindriques et relativement monodisperses d'un diamètre autour de 9,0 nm.

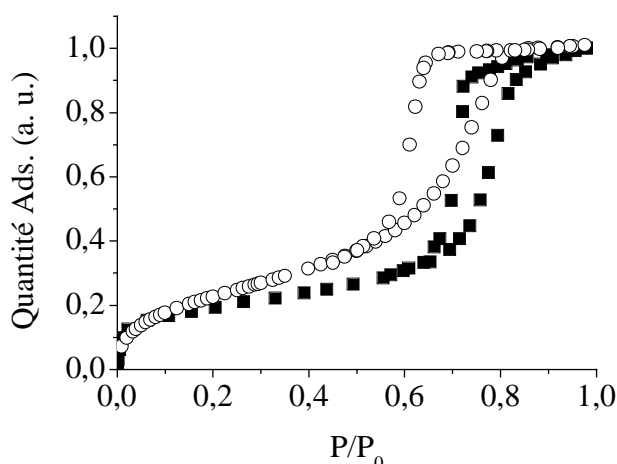


FIG. 5.6 – Isotherme d'adsorption N_2 à 77 K dans une membrane de silicium poreux (\circ) et dans un échantillon MCM 41 (\square) [22]. Le diamètre moyen des pores du silicium poreux est 13,0 nm, le diamètre des pores MCM 41 9,0 nm.

La comparaison des isothermes d'adsorption montrées sur la figure 5.6 indique que si les pores de l'échantillon MCM 41 sont de diamètre plus petit que la dimension moyenne des pores du silicium poreux, la pression de condensation est cependant observée à une pression supérieure à celle obtenue pour la membrane de silicium poreux. Pour comprendre l'origine de ce résultat surprenant, nous avons cherché à localiser les pressions de condensation (métastable) et les pressions d'équilibre thermodynamique attendues théoriquement pour la distribution de tailles de pore de la membrane de silicium poreux.

Afin de réaliser cette étude, nous nous sommes référés au modèle de Cohan (reposant sur l'équation de Kelvin) et au modèle proposé par Celestini, Denoyel et Pellenq (CDP). Ces deux modèles permettant de décrire le phénomène de condensation capillaire ont été présentés au cours du chapitre 2. Avant de passer à une étude particulière au cas du silicium poreux (paragraphe 5.2.1 et 5.2.2), nous rappelons le cadre de validité de l'équation de Kelvin modifiée (pour tenir compte de l'épaisseur du film adsorbé) et du modèle CDP.

- Le modèle de Cohan, qui permet de prédire les pressions de condensation/évaporation d'un fluide confiné dans un pore cylindrique, repose sur l'équation de Kelvin dans laquelle sont introduites différentes formes de ménisque pour l'adsorption (cylindrique) et la désorption (hémisphérique). De nombreuses études théoriques de la condensation capillaire (DFT, gaz sur réseau), essentiellement dans le cas de pores fentes, sont reportées dans la littérature [23] [24] [25] [26] [27] [28] [29]. Ces travaux indiquent qu'il y a accord entre prédictions théoriques et l'équation de Kelvin pour la pression de condensation capillaire dans des pores d'une dimension supérieure à 8 nm. Pour des pores de taille inférieure, l'équation de Kelvin surestime la pression de condensation et, inversement, sous-estime à partir d'une pression de condensation donnée la taille des pores extraite d'une isotherme d'adsorption [30]. Dans le cas de pores fentes de dimension 2 nm, Gelb *et al.* reporte que l'utilisation de l'équation

de Kelvin pour déterminer la taille des pores conduit à une erreur d'un facteur 2 [30]. Cette équation est difficilement comparable aux expériences puisque requiert l'introduction de l'épaisseur du film adsorbé dont l'obtention est souvent difficile. Kruk et Jaroniec ont néanmoins montré expérimentalement à partir d'adsorption d'azote et d'argon dans des oxydes céramiques MCM 41 que l'équation de Kelvin, dans laquelle on introduit la tension de surface gaz/liquide tridimensionnelle, ne permet pas de décrire les pressions de condensation et d'évaporation observées pour des pores de diamètre inférieur à 6 nm [31] [32].

- Le modèle proposé par Celestini, Denoyel et Pellenq (CDP) décrit à la fois les deux régions (physisorption/condensation) qui apparaissent dans les isothermes d'adsorption et permet une comparaison directe entre expérience et théorie [33]. Nous avons vu au chapitre 2 que ce modèle prédit raisonnablement et pour coût de calcul très réduit les pressions de condensation et d'évaporation (supposée correspondre à l'équilibre thermodynamique) observées pour différents matériaux MCM 41. Dans un premier temps, nous avons donc choisi de déterminer les pressions de condensation attendues théoriquement pour l'échantillon de silicium poreux à l'aide du modèle CDP.

5.2.1 Approche théorique

Les modèles dédiés à la condensation capillaire tel que le modèle CDP sont développés pour des géométries de pore simples (pores fentes, cylindres). Pouvoir déterminer les pressions de condensation/évaporation attendues pour une membrane de silicium poreux requiert donc une modélisation des pores. Lorsqu'on étudie un phénomène lié à un effet de confinement tel que la condensation capillaire, l'approximation la plus simple et immédiate est de décrire les pores comme des pores cylindriques de section circulaire et d'un volume identique aux pores réels. Cette démarche est celle que nous avons choisie et qui a permis d'extraire la distribution de tailles de pore, montrée sur la figure 5.1, de la membrane de silicium poreux (porosité 51 %). L'isotherme d'adsorption expérimentale (N_2 , 77 K) obtenue pour la membrane de silicium poreux (porosité 51 %) est comparée sur la figure 5.7 à l'isotherme prédite par le modèle CDP dans le cas de la distribution de tailles de pore de l'échantillon (figure 5.1). L'aspect discontinu des courbes théoriques provient de l'utilisation d'une distribution discrète pour décrire les pores de l'échantillon. La branche d'adsorption calculée à l'aide du modèle CDP est située sur un domaine de pressions supérieur à celui sur lequel s'étend la branche d'adsorption expérimentale. Le désaccord sur les pressions de condensation, estimée à mi hauteur des boucles d'hystérésis, est de 20 %. La branche d'adsorption expérimentale est même située à des pressions inférieures à la courbe d'équilibre thermodynamique décrite par le modèle CDP (évaporation). Dans une description de la boucle d'hystérésis en termes de boucles de Van der Waals du fluide confiné, la branche d'adsorption expérimentale ne peut en effet se situer qu'à une pression supérieure ou égale à la pression d'équilibre thermodynamique (coexistence des phases de basse et haute densités). Notons enfin qu'il existe aussi

un désaccord entre expérience et théorie sur la forme de la boucle d'hystérésis de condensation capillaire. En effet, à l'instar du modèle de Cohan et des calculs de fonctionnelles de densité, le modèle CDP prévoit que les boucles d'hystérésis pour une assemblée de pores indépendants doivent être de forme symétrique.

Un autre désaccord important entre les prédictions théoriques et les résultats expérimentaux est que le modèle CDP ne reproduit pas les quantités adsorbées expérimentales avant condensation. Ceci constitue une faille de la description des pores réels par des pores cylindriques d'une section équivalente. Cette modélisation ne peut en effet rendre compte de l'adsorption préférentielle des atomes aux endroits de plus forte courbure (angles, rugosité, ...) que présentent les pores du matériau.

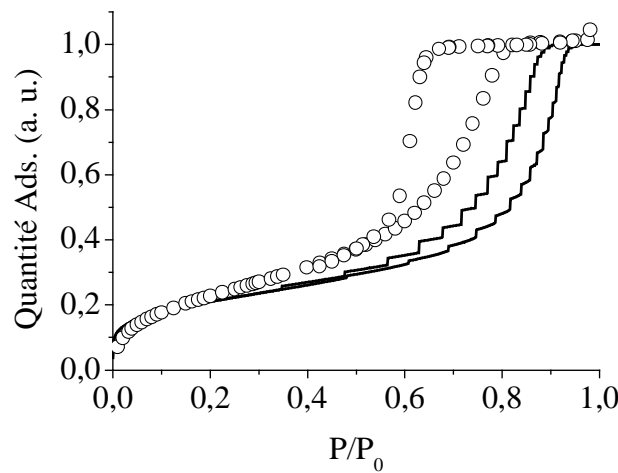


FIG. 5.7 – Adsorption/désorption N_2 à 87 K dans une membrane de silicium poreux. (—) Modèle CDP, (o) : Expérience. La distribution de tailles de pore de l'échantillon est montrée sur la figure 5.1.

5.2.2 Equation de Kelvin modifiée

Nous avons voulu vérifier si le fait de ne pas reproduire les quantités adsorbées avant condensation pouvait expliquer le décalage entre les branches d'adsorption expérimentales et théoriques (modèle CDP). Pour cela, notre démarche a été la suivante [8] : pour de grands mésopores tels que ceux du silicium poreux, les équations de Kelvin modifiées donnent correctement les pressions de condensation (5.1) et d'évaporation (5.2) pourvu que l'on introduise la fonction $t(P)$ permettant de reproduire le rayon de courbure de l'interface gaz/adsorbat. La validité de cette approche repose sur l'hypothèse que l'interface gaz/liquide, avant condensation, est de forme cylindrique. Nous avons donc cherché à déterminer la fonction $t(P)$ décrivant correctement les quantités adsorbées avant condensation qui sont observées expérimentalement. Pour cela, nous avons préparé une couche

5.2 Condensation dans une assemblée de mésopores

poreuse (porosité 80 %) présentant de très grands mésopores, suffisamment grands pour que la boucle d'hystérésis associée soit située à des pressions supérieures au point de fermeture de la boucle d'hystérésis obtenue pour l'échantillon de porosité 51 %. L'isotherme obtenue pour la couche de porosité 80 % est montrée sur la figure 5.8 ainsi que la distribution de tailles de pore estimée à partir d'une analyse numérique d'un cliché de microscopie électronique. Les tailles de pore correspondent aux diamètres de cercles qui auraient la même surface que la section des pores. Les pores sont d'une dimension moyenne située autour de 45 nm et la largeur à mi hauteur de la distribution est de ± 25 nm.

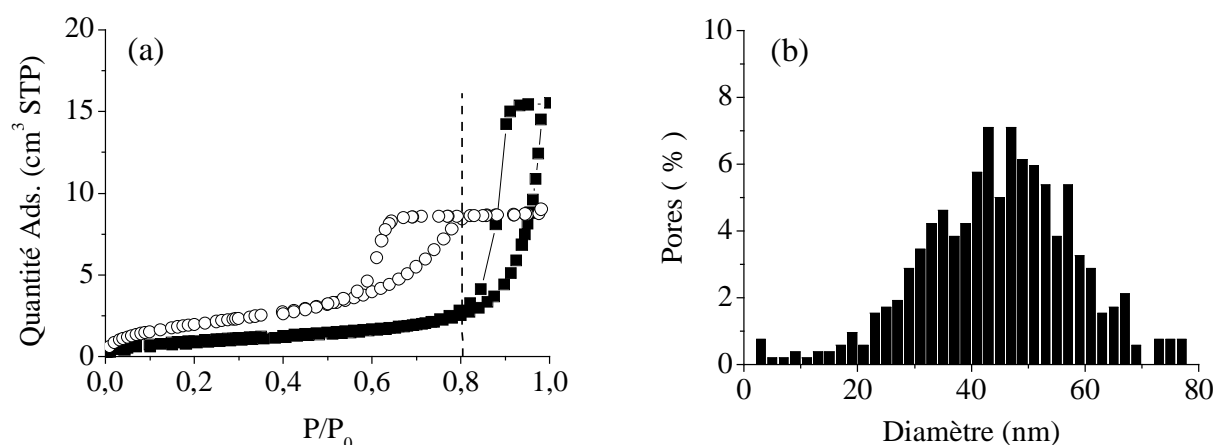


FIG. 5.8 – (a) Isotherme d'adsorption N₂ à 77 K dans des couches de silicium poreux de porosité 80 % (■) et de porosité 51 % (□). (b) Distribution de tailles de pore de la couche de silicium mésoporeux de porosité 80 %. Les tailles de pores sont estimées à partir d'un traitement des images de microscopie électronique et correspondent aux diamètres de cercles qui auraient la même surface que la section des pores.

L'isotherme d'adsorption obtenue pour cette couche de grande porosité présente une boucle d'hystérésis comprise entre les pressions 0,82 P₀ et 0,95 P₀. En utilisant la distribution de tailles de pore de l'échantillon, nous avons converti les quantités adsorbées en une épaisseur de film adsorbé $t(P)$ jusqu'au point d'ouverture de la boucle d'hystérésis (0,82 P₀). L'hypothèse sous-jacente à cette détermination est que les quantités adsorbées à des pressions inférieures à ce point correspondent à la physisorption d'un film sur la paroi des différents pores et qu'il ne se produit pas de condensation capillaire. Les valeurs numériques ont été déterminées en supposant (i) que la densité de l'adsorbat est égale à la densité de l'azote liquide tridimensionnel (77 K), (ii) que les pores sont de section circulaire et correspondent à la distribution de tailles montrée sur la figure 5.8 et (iii) que la valeur $t(P)$ est indépendante de la taille du pore. La validité des hypothèses (i) et (iii) a été montrée au chapitre 4 de ce manuscrit. Nous avons montré que l'utilisation de la distribution de tailles correspondant à des pores cylindriques de section équivalente aux pores réels conduit à une surestimation de l'épaisseur du film adsorbé. Néanmoins, cette description que nous présentons ici reste valide dans la mesure où il ne s'agit pas

de décrire l'épaisseur du film adsorbé mais l'interface gaz/adsorbat le long de l'isotherme d'adsorption. La fonction $t(P)$ ne correspond donc pas à une épaisseur de film adsorbé telle que nous l'avons discutée au chapitre 4 mais doit être vue ici comme une fonction effective qui permet de représenter le rayon de courbure de l'interface gaz/adsorbat à la pression P . La figure 5.9 présente le principe de la modélisation de l'interface gaz/adsorbat proposée. Sur ce schéma, le pore réel et le pore de section circulaire sont de même surface (principe de la détermination de la distribution de tailles de pore). La quantité adsorbée, à une pression P , représente une partie de la surface de la section du pore (la quantité adsorbée est cette surface multipliée par la longueur du pore). Si l'on admet que l'interface gaz/adsorbat est de forme circulaire alors la modélisation de l'interface est correcte puisque possède le même rayon de courbure R quelque soit la description des pores (section circulaire, section non circulaire).

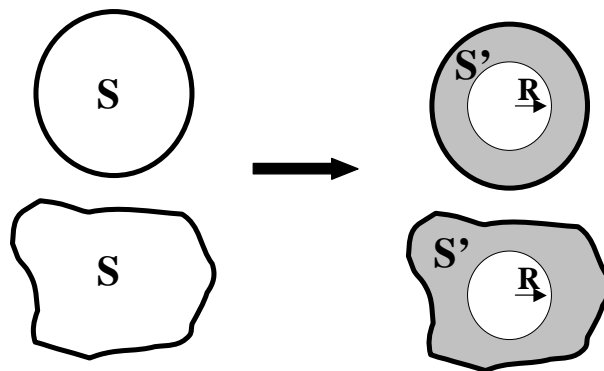


FIG. 5.9 – Equivalence des modélisations de l'interface adsorbat/gaz à partir d'un pore de section quelconque et d'un pore d'une section circulaire de même aire. Le rayon de courbure de l'interface gaz/adsorbat est identique dans chaque cas.

La fonction $t(P)$ déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K et de la distribution de tailles de pore montrée sur la figure 5.8 est présentée sur la figure 5.10. Pour des pressions supérieures à $0,8 P_0$, la détermination de la fonction $t(P)$ proposée n'est plus valide puisque cette région correspond à la gamme de pressions sur laquelle s'étend la boucle d'hystérésis observée pour l'échantillon de porosité 80 %. Nous avons choisi d'extrapoler les valeurs $t(P)$ à l'aide d'une loi polynomiale ajustée pour reproduire la fonction $t(P)$ sur la gamme $[0 ; 0,8 P_0]$. Ce choix (arbitraire) n'est finalement pas important puisque l'objectif est de vérifier si les branches d'adsorption et de désorption théoriques permettent d'expliquer la présence, pour l'échantillon de porosité 51 %, d'une boucle d'hystérésis à des pressions inférieures à $0,8 P_0$.

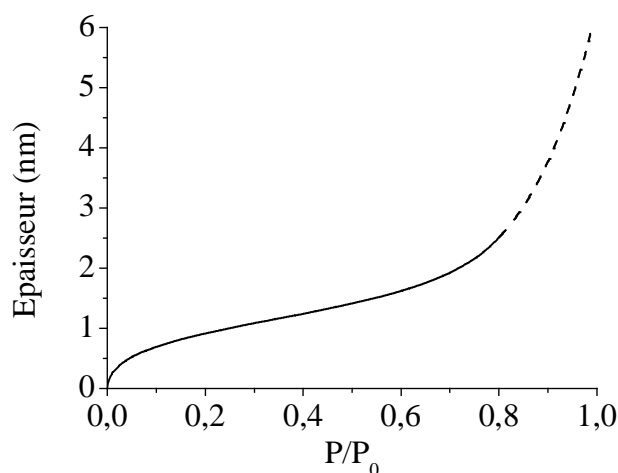


FIG. 5.10 – Epaisseur du film adsorbé dérivée de l'isotherme d'adsorption N_2 et de la distribution de tailles de pore cylindrique d'une section dont l'aire est équivalente à celle des pores réels (figure 5.8) : (—) partie extraite des quantités adsorbées expérimentales, (- - -) extrapolation à l'aide d'une loi polynomiale.

Nous avons donc déterminé les pressions de condensation/évaporation attendues théoriquement pour l'ensemble l'échantillon de porosité 51 % en introduisant dans les équations de Kelvin (5.1) et (5.2) la fonction $t(P)$ obtenue. La tension de surface a été choisie pour chaque taille de pore égale à la tension de surface proposée dans le modèle CDP et permet donc de décrire l'abaissement du point critique de la transition gaz/liquide en géométrie confinée. L'isotherme d'adsorption ainsi calculée est comparée sur la figure 5.11 à l'isotherme d'adsorption obtenue expérimentalement. La fonction $t(P)$ que nous avons extraite permet bien de reproduire la quantité adsorbée avant condensation. En revanche, il existe toujours un désaccord important entre les pressions de transition attendues théoriquement et les pressions de condensation observées expérimentalement. La branche d'adsorption théorique reste située à des pressions supérieures à celles sur lesquelles s'étend la branche d'adsorption expérimentale. Le désaccord sur les pressions de condensation, estimée à mi hauteur des boucles d'hystérésis, est de 17 %. Cette valeur est très proche de celui que nous avons obtenu lorsque les pressions de condensation étaient calculées à l'aide du modèle CDP (20 %). Nous avons estimé que la valeur de la tension de surface qui permettrait de rendre compte des pressions de condensation expérimentales est 35 mJ/m^2 , soit une valeur 4 fois plus élevée que la valeur tridimensionnelle et environ 3 fois plus élevée que la valeur utilisée dans le modèle CDP. Même s'il est possible qu'il existe un effet du confinement sur la tension de surface, il est difficile d'envisager qu'il puisse être aussi important pour de grands mésopores tels que ceux du silicium poreux.

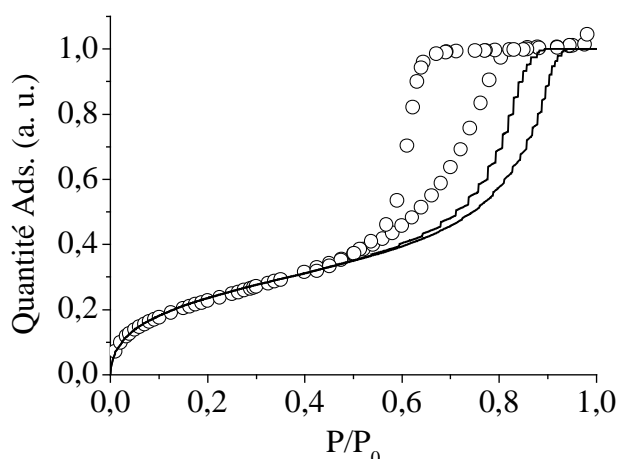


FIG. 5.11 – Isotherme d'adsorption N_2 (77 K) dans une membrane de silicium poreux dont la distribution de tailles de pore est montrée sur (figure 5.1) : (—) calculée à l'aide de l'équation de Kelvin, \circ expérience.

La différence essentielle entre les deux approches que nous venons de présenter réside dans le fait que nous avons utilisé pour l'équation de Kelvin modifiée une fonction $t(P)$ extraite expérimentalement. En effet, nous avons vu que l'épaisseur du film adsorbé est prévue par le modèle CDP alors que l'équation de Kelvin modifiée requiert l'introduction d'une fonction $t(P)$ "externe". Nous avons souligné au chapitre 4 une propriété importante des t -plots prédits par le modèle CDP : l'épaisseur du film adsorbé présente, peu avant la pression de condensation du fluide, un effet d'accélération (figures 4.9 et 4.10). Or, dans le cas de l'équation de Kelvin modifiée que nous venons d'étudier, nous n'avons pas envisagé que la fonction $t(P)$ puisse présenter un tel comportement. En effet, nous avons introduit dans l'équation de Kelvin une épaisseur de film adsorbé dont la divergence se produit au delà du point de fermeture de la boucle d'hystérésis expérimentale (figure 5.10). Nous proposons de discuter dans la suite de ce paragraphe l'effet d'une brusque accélération du t -plot sur les pressions de condensation théoriques. En particulier, nous discutons si cet éventuel effet du t -plot peut expliquer le désaccord important pour le silicium poreux entre pressions de condensation théoriques et expérimentales.

5.2.3 Effet du film adsorbé sur la pression de condensation

La figure 5.12(a) présente le t -plot prédit par le modèle CDP pour l'adsorption d'azote dans un échantillon MCM 41 présentant des pores d'un diamètre $9,0 \text{ nm}$. Cette fonction $t(P)$ illustre l'effet d'accélération à l'approche de la condensation du fluide que décrit ce modèle. Pour des pressions supérieures à $0,7 P_0$, la dérivée par rapport à la pression de l'épaisseur du film adsorbé croît rapidement. Cet effet d'accélération du t -plot joue *a priori* un rôle majeur dans la détermination par le modèle CDP de la pression de condensation prédite théoriquement. Afin de préciser ce rôle, nous avons adopté la

5.2 Condensation dans une assemblée de mésopores

démarche suivante. Nous avons calculé un t-plot identique aux basses pressions à celui obtenu par le modèle CDP mais de pente constante au delà de la pression $P = 0,7 P_0$. Cette nouvelle fonction $t(P)$ est comparée sur la figure 5.12(a) au t-plot initial prévu par le modèle CDP. Ensuite, nous avons introduit ces différentes épaisseurs de film adsorbé dans l'équation de Kelvin et déterminé la pression de condensation attendue pour un pore cylindrique de diamètre $9,0 \text{ nm}$. Dans chaque cas, la tension de surface a été choisie identique à celle déterminée par le modèle CDP pour un pore de ce diamètre. Notons que la pression de condensation obtenue en introduisant le t-plot du modèle CDP dans l'équation de Kelvin est évidemment quasi-identique à celle prévue par le modèle CDP. Ce résultat provient du fait que nous avons utilisé la fonction $t(P)$ et la valeur de la tension de surface données par le modèle CDP et que, pour un mésopore de diamètre $9,0 \text{ nm}$, l'équation (2.92) de la pression de condensation du modèle CDP est une forme généralisée de l'équation de Kelvin (cf. chapitre 2).

Les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K prédites en introduisant les différents t-plots envisagés sont présentées sur la figure 5.12 et comparées à celle obtenue expérimentalement pour un oxyde céramique MCM 41 présentant des pores d'un diamètre $9,0 \text{ nm}$. La valeur de la tension de surface gaz/liquide a été choisie égale à celle donnée par le modèle CDP ($\gamma \sim 10 \text{ mJ/m}^2$).

Nous avons indiqué qu chapitre 2 que les isothermes d'adsorption théoriques (modèle CDP) surestiment dans le cas de l'azote les quantités adsorbées expérimentales aux basses pressions. Nous avons, dans ce travail, modifié le paramètre d'interaction adsorbat/liquide de façon à ajuster théorie et expériences aux basses pressions. Ce changement ne modifie la pression de condensation que très légèrement puisque celle-ci est passée de $0,8 P_0$ à $0,81 P_0$. L'isotherme d'adsorption obtenue en utilisant le t-plot du modèle CDP reproduit raisonnablement la pression de condensation observée expérimentalement ($P \sim 0,81 P_0$). En revanche, l'isotherme d'adsorption décrite à l'aide de la fonction $t(P)$ ne présentant pas l'effet d'accélération (pente constante) surestime la pression de condensation du fluide ($P \sim 0,84 P_0$). Ce résultat montre que le comportement divergent du t-plot est d'une importance capitale dans la détermination de la pression de condensation à l'aide du modèle CDP et de l'équation de Kelvin. L'introduction d'un t-plot de pente constante (sans divergence) dans l'équation de Kelvin ne permet pas de rendre compte de la pression de condensation expérimentale. Ce désaccord serait plus important si nous avions utilisé la tension de surface tridimensionnelle plutôt que celle prévue par le modèle CDP.

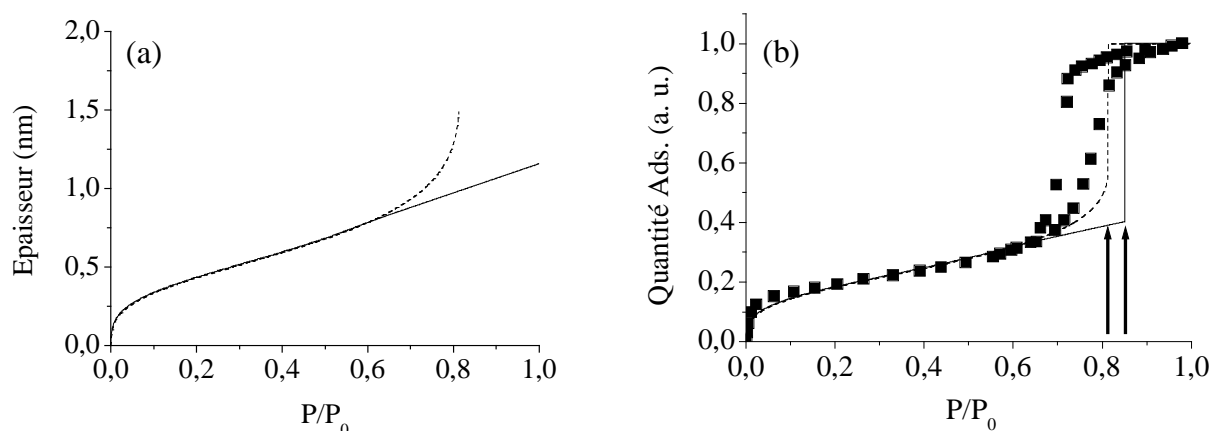


FIG. 5.12 – (a) Epaisseur du film N_2 adsorbé à 77 K dans un pore cylindrique de diamètre 9,0 nm : (---) modèle CDP, (—) modèle CDP corrigée de l'effet d'accélération observé pour des pressions supérieures à 0,7 P_0 . (b) Isothermes d'adsorption N_2 (77 K) dans un pore cylindrique de diamètre 9,0 nm : (■) Expérience MCM 41 [22], (---, —) Equation de Kelvin dans laquelle nous avons introduit les t-plots montrés en (a). Les flèches indiquent dans chaque cas la pression de condensation obtenue théoriquement.

Nous avons précisé précédemment que divers travaux théoriques ont montré, pour des pores d'un diamètre supérieur à 8 nm, qu'il y a accord entre les prédictions théoriques et l'équation de Kelvin. Ceci semble indiquer que l'équation de Kelvin prédit correctement la pression de condensation si l'on utilise la bonne valeur du paramètre $R_0-t(P)$. La validité de l'équation de Kelvin est donc soumise au choix de la fonction $t(P)$ utilisée pour décrire le rayon de courbure de l'interface gaz/adsorbat à l'approche de la condensation. Il devient donc nécessaire de discuter la validité des fonctions $t(P)$ utilisés dans l'équation de Kelvin et, en particulier, la possibilité d'un effet d'accélération à l'approche de la pression de condensation. La comparaison des isothermes d'adsorption montrées sur la figure 5.12 indique que l'équation de Kelvin ne décrit pas correctement la pression de condensation si l'on utilise une fonction $t(P)$ présentant un comportement non divergent et ce même pour un pore de diamètre supérieur à 8 nm (ici, les pores MCM 41 sont de diamètre 9,0 nm). En d'autres termes, seul le choix d'une fonction $t(P)$ présentant un effet d'accélération permet de prédire, à l'aide de l'équation de Kelvin, les pressions de condensation expérimentales. Ce résultat est important car pourrait *a priori* expliquer, dans le cas du silicium poreux, le désaccord important entre les pressions de condensation expérimentales et théoriques (équation de Kelvin). En effet, si nous envisageons une fonction $t(P)$ qui présente une brusque augmentation à l'approche de la condensation, il doit être possible de décrire par l'équation de Kelvin la branche de condensation observée pour l'échantillon de silicium poreux. La question de validité de l'équation de Kelvin est donc soumise à une détermination précise des valeurs du t-plot.

Nous avons indiqué au chapitre 4 qu'un effet de divergence du t-plot à l'approche de la pression de condensation est prédit par le modèle CDP car celui-ci décrit une boucle de Van der Waals du fluide confiné jusqu'à la limite spinodale. Nous avons néanmoins indiqué qu'il est possible que cet effet soit plus marqué lorsque les pores présentent un désordre morphologique. En particulier, nous avons mentionné les expériences de Llewellyn qui semblent montrer l'existence d'un tel effet puisque les courbes de balayages descendantes dont le point initial est situé sur le premier quart de la branche de condensation sont réversibles [34]. En nous appuyant sur nos résultats de simulation concernant le pore avec constriction (chapitre 4, paragraphe 2) et d'autres travaux de simulations moléculaires [35] [36], nous proposons que l'effet d'accélération du t-plot résulterait du désordre que présente les milieux poreux réels.

Cet effet de divergence du t-plot à l'approche de la pression de condensation, dû au désordre morphologique des pores, constitue une piste intéressante pour tenter de comprendre dans le cas du silicium poreux le décalage important entre pressions de condensation théoriques et expérimentales. En effet, dans l'approche semi-empirique proposée précédemment, nous n'avons pas envisagé que la fonction $t(P)$ puisse présenter un tel comportement. Nous avons introduit dans l'équation de Kelvin une épaisseur de film adsorbé dont la divergence se produit au delà du point de fermeture de la boucle d'hystérésis expérimentale (figure 5.10). Le fait d'envisager une divergence du t-plot à des pressions plus basses doit *a priori* abaisser les pressions de condensation décrites théoriquement et réduire le désaccord entre théorie et expériences. En dehors de toute considération sur les théories et modèles, il existe un résultat expérimental qui reste surprenant : les pressions de condensation pour le silicium poreux sont inférieures à celles obtenues pour un échantillon MCM 41 dont les pores sont bien plus petits que ceux du silicium poreux. Ce résultat indique que les pores du silicium poreux ne peuvent pas être décrits comme une assemblée de pores cylindriques réguliers. Enfin, ce résultat est compatible avec l'idée que le désordre morphologique modifie les pressions de condensation au sein d'un mésopore. Il semble en effet que les défauts morphologiques de la section du pore (présence d'angles, dissymétrie, ...) jouent un rôle important sur la pression de condensation. Afin de tester l'effet de la forme du pore sur le phénomène de condensation capillaire, nous présentons dans le paragraphe suivant une étude de l'adsorption dans des pores présentant divers défauts morphologiques. En particulier, nous souhaitons étudier dans le cas de pores de section ellipsoïdale ou hexagonale, si l'allure de l'interface gaz/liquide (à l'approche de la condensation) garde mémoire de la forme du pore ou si celle-ci est devenue cylindrique. Dans le second cas, ceci pourrait expliquer que l'équation de Kelvin, valable pour une interface de forme cylindrique, ne permette pas de prédire les pressions de condensation observées pour le silicium poreux.

5.3 Condensation dans un mésopore présentant des défauts morphologiques.

Nous avons étudié l'effet des différentes courbures des pores sur la forme de l'interface gaz/liquide à des pressions proches de la condensation. Dans un premier temps, nous avons considéré l'effet de la présence d'angles dans la section du pore. Ensuite, nous avons étudié l'effet sur la pression de condensation qu'introduit la dissymétrie de la section du pore. Enfin, nous avons aussi étudié l'effet de la présence d'une constriction au sein de la section du pore.

5.3.1 Etude de la condensation dans un mésopore de section hexagonale

Nous avons étudié l'effet d'une morphologie angulaire de pore en simulant l'adsorption d'argon à 77 K dans un pore de section hexagonale dont la plus grande dimension est 10 nm. La figure 5.13 présente des configurations des atomes Ar adsorbés dans ce pore à différentes pressions. Nous avons déjà commenté au chapitre 4 l'évolution avec la pression de l'allure de l'interface gaz/adsorbat. Le résultat qui nous intéresse ici est que l'interface adopte une forme cylindrique à des pressions inférieures à la pression de condensation du fluide. Ceci montre que dans le cas d'un pore finalement assez peu différent d'un pore de section circulaire, l'hypothèse d'une interface gaz/adsorbat adoptant une forme cylindrique est justifiée. L'équation de Kelvin modifiée que nous avons utilisée au cours du paragraphe précédent aurait donc dû *a priori* prédire une pression de condensation proche des pressions de condensation observées expérimentalement pour le silicium poreux.

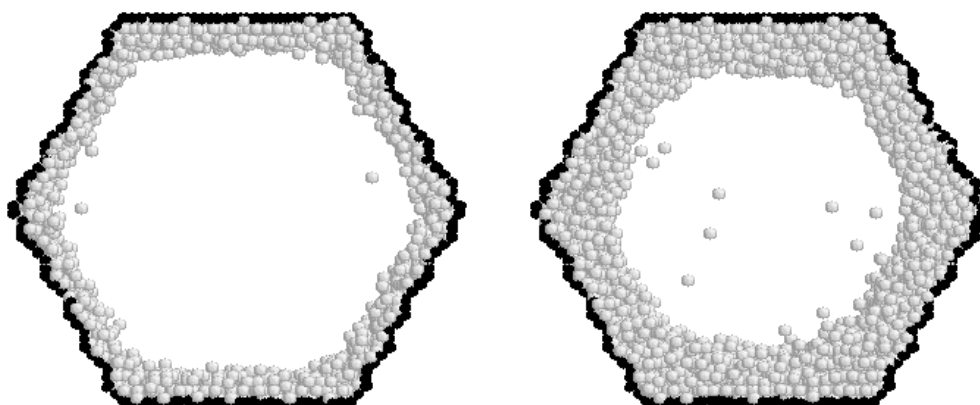


FIG. 5.13 – Configurations des atomes Ar adsorbés à 77 K dans un pore hexagonal de plus grande dimension 10,0 nm. Les sphères noires correspondent aux atomes d’hydrogène qui délimitent la surface du pore, les sphères blanches sont les atomes d’argon. Les pressions sont 0,11 P_0 (à gauche) et 0,66 P_0 (à droite).

5.3.2 Etude de la condensation dans un mésopore de section ellipsoïdale

Nous avons étudié l’adsorption dans un pore de section ellipsoïdale dont la dissymétrie ($\sim 0,7$), estimée comme le rapport du petit axe sur le grand axe, est égale à celle que présente les pores du silicium poreux (chapitre 1, paragraphe 2). Les dimensions de la section sont 8,1×5,8 nm. Les configurations obtenues par simulations GCMC des atomes Ar adsorbés dans ce pore à 77 K sont montrées sur la figure 5.14. La dernière configuration a été obtenue à une pression proche de la pression de condensation ($P \sim 0,77 P_0$). A cette pression, l’interface gaz/adsorbat a perdu mémoire de la forme du substrat et est devenue cylindrique.

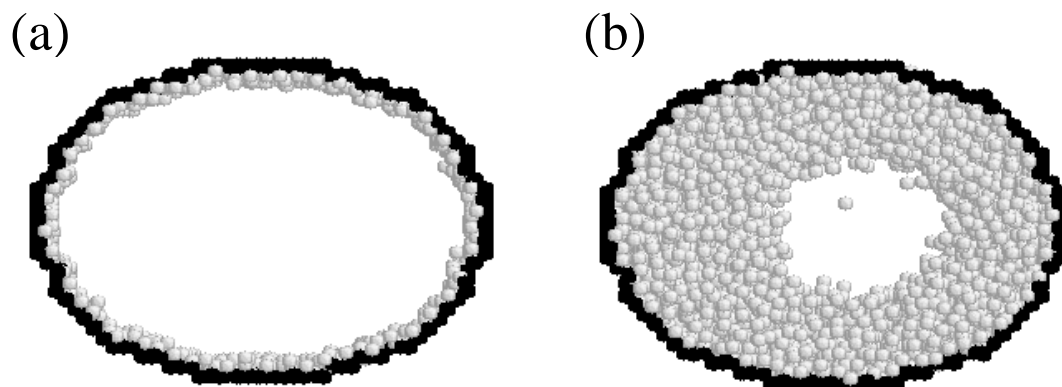


FIG. 5.14 – Configurations des atomes Ar adsorbés à 77 K dans un pore ellipsoïdal ($8,1 \times 5,8$ nm) à $P = 10^{-4} P_0$ (a), $P = 0,77 P_0$ (b). Les sphères noires correspondent aux atomes d'hydrogène qui délimitent la surface, les sphères blanches sont les atomes Ar.

L'isotherme d'adsorption pour le pore de section ellipsoïdale ($8,1 \times 5,8$ nm) est comparée sur la figure 5.15 à celle obtenue pour un cylindrique de diamètre 6 nm. L'aire de la section du pore ellipsoïdal est égale à celle d'un cercle de diamètre 6,8 nm. Les deux pores envisagés (cylindrique et ellipsoïdal) ne sont donc pas exactement équivalents. Ceci explique pourquoi les volumes poreux observés sur la figure 5.15 ne sont pas égaux. La pression de condensation dans le pore de section ellipsoïdale ($0,73 P_0$) est légèrement supérieure à la pression de condensation observée pour le pore de section circulaire. Ce résultat est probablement dû au fait que la section du pore ellipsoïdal correspond comme nous venons de l'indiquer à un cercle de rayon supérieur à celui du pore cylindrique. Il est raisonnable de penser, que pour des sections équivalentes, nous aurions observé que l'argon condense dans un pore ellipsoïdal de dissymétrie aussi faible (0,7) à une pression très proche de celle d'un pore de section circulaire.

5.3 Condensation dans un mésopore présentant des défauts morphologiques.

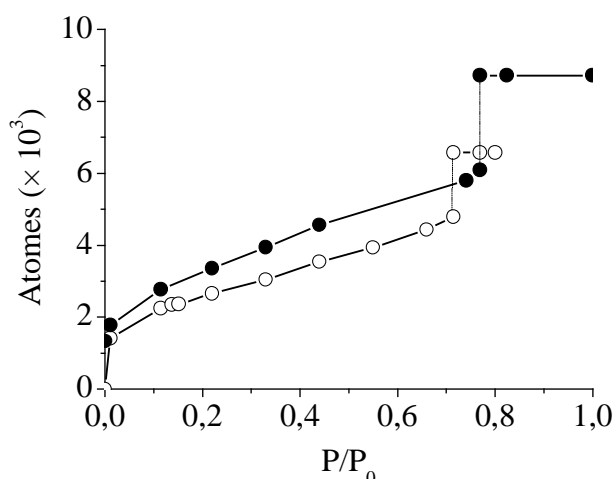


FIG. 5.15 – Isotherme d'adsorption Ar à 77 K pour un pore ellipsoïdal de dimensions $8,1 \times 5,8 \text{ nm}$ (●) et un pore cylindrique de diamètre $6,0 \text{ nm}$ (○) - Simulations Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique.

A l'instar des résultats obtenus pour un pore de section hexagonal, les simulations d'adsorption d'argon dans un pore ellipsoïdal dont la dissymétrie est d'un facteur 0,7 ne permettent pas de mettre en évidence un effet sur la forme de l'interface adsorbat/gaz qui permettrait d'expliquer un abaissement important de la pression de condensation. Il semble que pour des pores finalement assez peu irréguliers une modélisation par des pores de section circulaire et d'aire identique soit raisonnable. Nous avons aussi simulé l'adsorption dans un pore ellipsoïdal de dissymétrie plus importante ($\sim 0,4$). Les dimensions de la section de l'ellipse sont $6,4 \times 2,5 \text{ nm}$. La figure 5.16 présente les configurations, obtenues par simulation Monte Carlo, des atomes Ar adsorbés à 77 K dans ce pore ellipsoïdal. La configuration obtenue correspond à une pression proche de la condensation ($P \sim 0,11 P_0$). A cette pression, l'interface gaz/adsorbat n'a pas gardé mémoire de la morphologie du substrat mais a adopté une forme quasi-cylindrique. A cette échelle (quelques atomes), une telle discussion est néanmoins délicate puisque les fluctuations du système ne permettent pas de représenter l'interface gaz/adsorbat par une forme géométrique simple (cercle, ellipse, ...). On observe cependant clairement que l'interface gaz/adsorbat n'a conservé aucune trace de la dissymétrie initiale du pore.

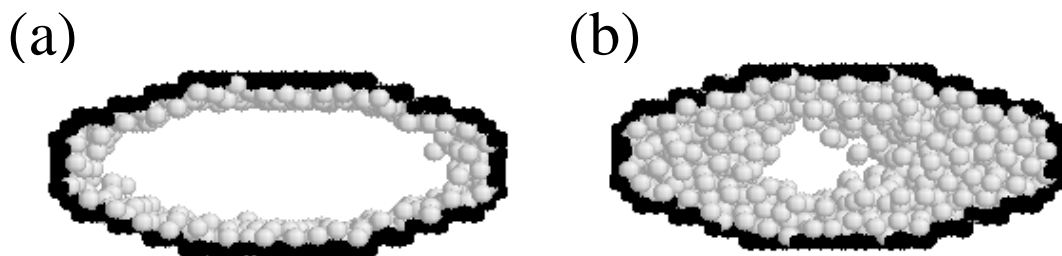


FIG. 5.16 – Configurations des atomes Ar adsorbés à 77 K dans un pore ellipsoïdal ($6,4 \times 2,5$ nm) à $P = 10^{-3} P_0$ (a), $P = 0,1 P_0$ (b). Les sphères noires correspondent aux atomes d’hydrogène qui délimitent la surface, les sphères blanches sont les atomes Ar.

La figure 5.17 présente les isothermes d’adsorption Ar (77 K) obtenue pour le pore de section ellipsoïdale ($6,4 \times 2,5$ nm) et pour un pore cylindrique de diamètre 4 nm. Les sections des deux pores sont de même aire et de donc de confinement “moyen” identique. Le résultat important est que la pression de condensation dans le pore de section ellipsoïdale ($0,12 P_0$) est nettement inférieure à la pression de condensation observée pour le pore de section circulaire. Ce résultat indique donc que pour un facteur de dissymétrie de 0,4, il y a un abaissement important de la pression de condensation. Enfin, les quantités adsorbées avant condensation au sein du pore ellipsoïdal sont bien plus importantes que celles observées pour le pore de section circulaire. Le fait que l’on observe une transition (discontinuité de la quantité adsorbée) à une pression aussi basse est un résultat surprenant. En effet, les isothermes d’adsorption d’argon à 77 K obtenues pour des échantillons MCM 41 de diamètre inférieur à 3 nm indiquent que le “remplissage” de ces pores, situées à des pressions inférieures à $0,3 P_0$, est réversible [37].

Les pores du silicium poreux présentent un facteur de dissymétrie qui a pu être estimé, à partir d’une analyse numérique des clichés de microscopie électronique en transmission, à une valeur de 0,7. L’ensemble des résultats qui viennent d’être présentés montrent que les pores du silicium poreux ne peuvent pas être représentés par des formes simples telles que des ellipses ou des hexagones réguliers. En d’autres termes, le désaccord entre expérience et théorie ne semble pas pouvoir être expliqué si l’on se limite à traiter des pores présentant des défauts légers tels que les angles d’un hexagone ou une section de forme ellipsoïdale régulière (de dissymétrie identique à celle des pores du silicium poreux). Ceci montre qu’il nous faut envisager *a priori* des défauts plus importants pour pouvoir expliquer un abaissement important de la pression de condensation par rapport au cas d’un pore idéalement cylindrique. A cette fin, nous considérons dans le paragraphe suivant le cas d’un pore présentant une constriction.

5.3 Condensation dans un mésopore présentant des défauts morphologiques.

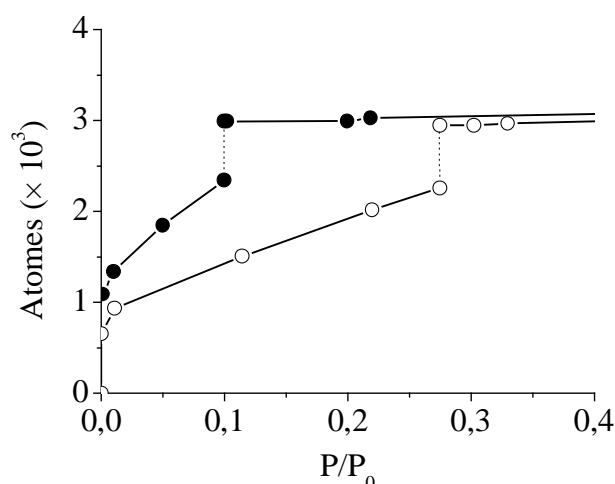


FIG. 5.17 – Isotherme d’adsorption Ar à 77 K pour un pore ellipsoïdal de dimensions $6,4 \times 2,5 \text{ nm}$ (●) et un pore cylindrique de diamètre $4,0 \text{ nm}$ (○) - Simulations Monte Carlo dans l’ensemble grand canonique.

5.3.3 Etude de l’effet de la présence d’une constriction

Une façon d’expliquer un abaissement important de la pression de condensation consiste à envisager la présence d’une constriction au sein du pore. Nous avons simulé l’adsorption Ar à 77 K dans un pore cylindrique de diamètre $6,0 \text{ nm}$ dont la section présente une constriction de diamètre $4,0 \text{ nm}$ (figure 5.18). Le pore est de longueur infinie, dû à l’application de conditions périodiques aux limites. Nous avons déjà étudié l’adsorption (avant condensation) dans ce pore au cours du chapitre 4. L’objet de cette partie ici est d’étudier le mécanisme de condensation au sein d’un pore présentant un tel défaut.

La présence de la constriction a un effet important sur la pression de condensation de l’argon. La figure 5.19 montre l’isotherme d’adsorption d’argon à 77 K obtenue pour le pore avec constriction. Nous avons aussi reporté les isothermes d’adsorption déterminées pour des pores cylindriques réguliers de diamètre $4,0 \text{ nm}$ et $6,0 \text{ nm}$. Pour chaque cas, la quantité adsorbée a été normalisée au nombre d’atomes contenus dans le pore après condensation. La pression de condensation au sein du pore avec constriction est située entre les pressions de condensation obtenues pour les pores réguliers de diamètre $4,0$ et $6,0 \text{ nm}$. De manière surprenante, la pression de condensation est néanmoins beaucoup plus proche de celle obtenue pour le pore régulier de diamètre $4,0 \text{ nm}$. L’effet de la présence de la constriction est donc de déplacer significativement la pression de condensation vers les basses pressions.

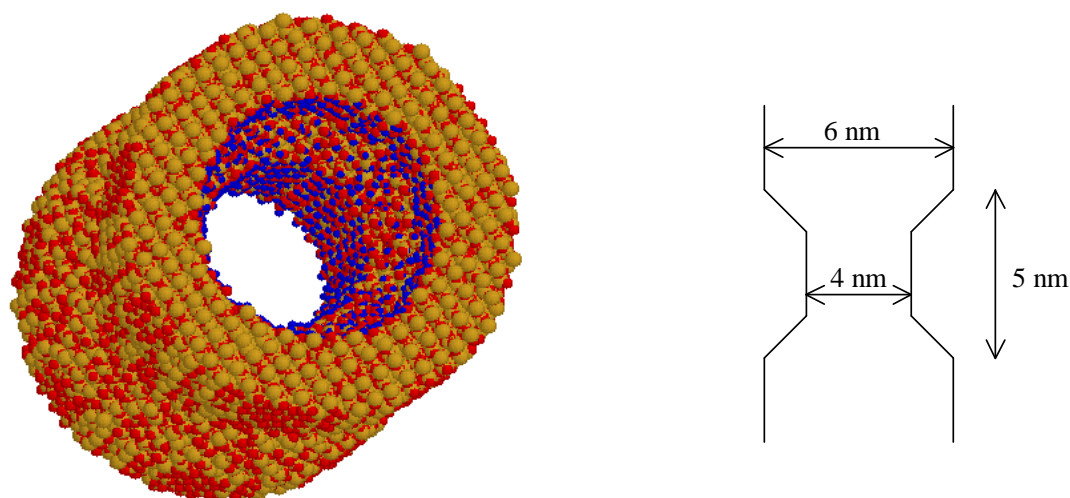


FIG. 5.18 – Pore cylindrique de diamètre 6,0 *nm* dont la section présente un constriction de diamètre 4,0 *nm*. Les atomes de silicium sont en jaune, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'hydrogène en bleu.

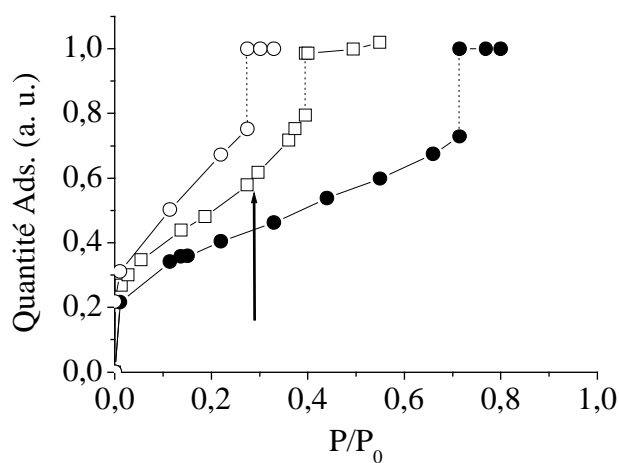


FIG. 5.19 – Isotherme d'adsorption Ar à 77 K : (●) pore cylindrique régulier de diamètre 6,0 *nm*, (○) pore cylindrique régulier de diamètre 4,0 *nm*, (□) pore cylindrique avec constriction. La flèche indique la pression de condensation du fluide au niveau de la constriction.

5.3 Condensation dans un mésopore présentant des défauts morphologiques.

Le mécanisme d'adsorption/condensation est aussi modifié de manière importante par la présence d'une constriction. La figure 5.20 présente, pour différentes pressions, des configurations des atomes d'argon adsorbés dans le pore avec constriction (coupes transversales). Afin d'interpréter le "remplissage" de ce pore, nous avons représenté deux boîtes de simulation alignées le long de l'axe du pore. On observe à une pression de $0,3 P_0$ la condensation du fluide Ar au sein de la constriction. Ce mécanisme est identique à la condensation obtenue pour le pore cylindrique régulier de diamètre $4,0 \text{ nm}$ et consiste en une transition d'un état métastable (gaz+film adsorbé) vers un état stable (liquide). La condensation au niveau de la constriction est donc observée à une pression identique à la pression de condensation du pore régulier. Le remplissage de l'espace poreux restant se produit par le déplacement réversible des deux interfaces hémisphériques gaz/liquide (ménisques) ainsi formées. Ce processus se termine par la condensation (métastable) de la bulle de gaz restante. Un autre résultat important est l'effet de la constriction sur la forme de la branche d'adsorption. Les différentes étapes du mécanisme de remplissage du pore introduisent une dispersion des pressions de condensation et confèrent à la branche d'adsorption un aspect "non vertical" (figure 5.19). D'un point de vue fondamental, ce résultat montre que la présence de la constriction modifie l'allure de la branche d'adsorption en atténuant le saut de quantité adsorbée par rapport à celui observé pour un pore régulier (figure 5.19). L'allure de la branche d'adsorption est alors proche de celle que présentent les isothermes d'adsorption obtenues expérimentalement [38] ou par simulation moléculaire [39] pour des matrices poreuses de type vycor. Les calculs de gaz sur réseau effectués par Kierlik *et al.* ont montré que cet effet d'atténuation de la discontinuité de la transition est dû au désordre topologique (pores interconnectés) et morphologique (pores de géométrie irrégulière) que présente ce type de milieu poreux [40] [41] [42]. Notons que dans le cas du pore avec constriction ce désordre est uniquement morphologique. Ce résultat montre donc que le désordre morphologique suffit à lui seul à atténuer la discontinuité du processus de condensation capillaire et peut produire des branches d'adsorption identiques à celle obtenue pour des milieux fortement interconnectés. Ceci provient du fait que dans chaque cas, la condensation se produit en plusieurs étapes laissant des zones de gaz (bulles) entourées de domaines occupés par la phase dense.

L'ensemble de ces résultats montre que la présence de constriction modifie fondamentalement l'adsorption/condensation de gaz dans un pore. En particulier, cette étude souligne l'importance d'envisager de tels mécanismes de remplissage dans le cadre des modèles décrivant les phénomènes d'adsorption dans un milieu poreux désordonné [43] [44] [45] [46]. La pression de condensation de la bulle de gaz est abaissée par rapport à la pression de condensation dans un pore cylindrique régulier car il s'agit d'un mécanisme de condensation dans une cavité sphérique. Vishnyakov *et al.* ont récemment exprimé la pression de condensation attendue théoriquement pour un pore sphérique en introduisant dans l'équation de Kelvin la forme correspondante de l'interface gaz/liquide [47]. Dans le cadre de l'approche proposée par Celestini, nous avons vu au chapitre 2 qu'il est possible de décrire la physisorption/condensation de gaz dans un pore de géométrie sphérique. La pression de condensation (métastable) d'un fluide dans une cavité sphérique est alors donnée par l'équation :

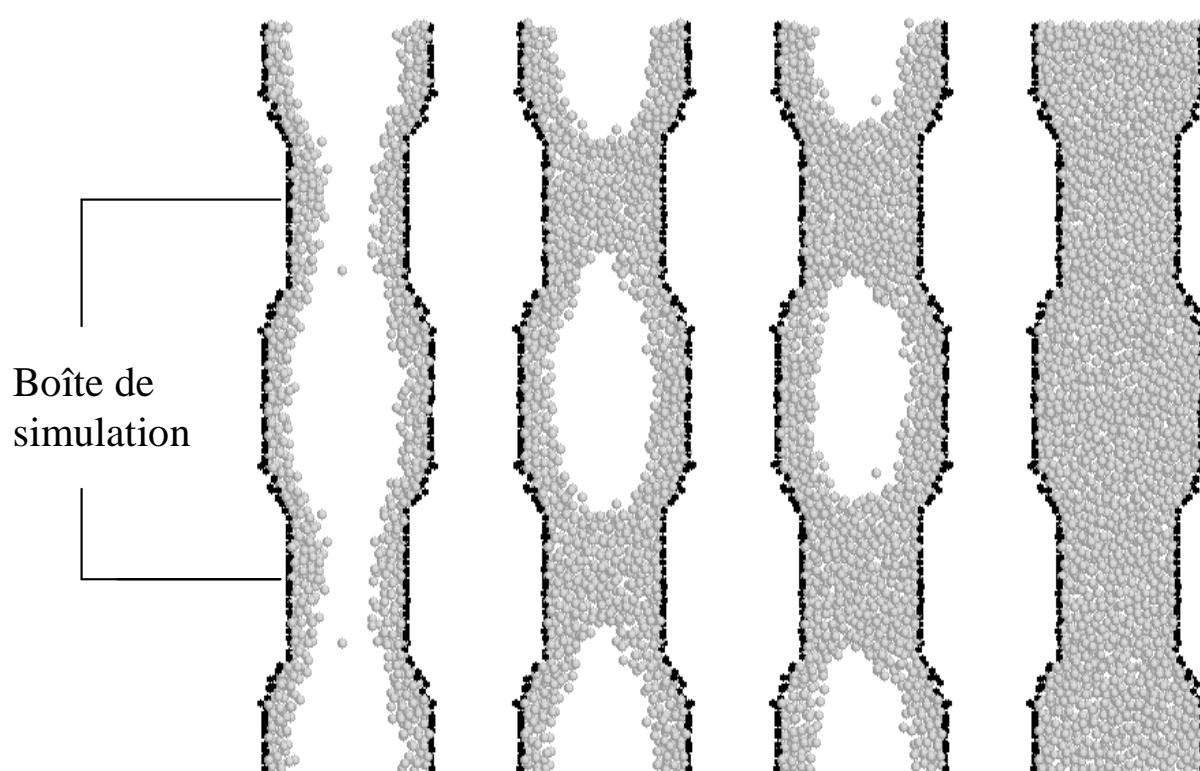


FIG. 5.20 – Configurations (coupes transversales) des atomes Ar adsorbés à 77 K dans un pore avec constriction. Les sphères noires correspondent aux atomes d'hydrogène qui délimitent la surface, les sphères blanches sont les atomes Ar. Les pressions sont (*de gauche à droite*) : $P/P_0 = 0.27; 0.36; 0.40; 0.49$.

5.3 Condensation dans un mésopore présentant des défauts morphologiques.

$$\ln\left(\frac{P_m}{P_0}\right) = - \frac{2\gamma_{lg}}{k_B T(\rho_l - \rho_g)R} \left[1 + \frac{\xi}{R - 2\xi}\right] \quad (5.4)$$

où P_g, P_l sont les pressions du gaz et de l'adsorbat à la température T . γ_{lg} est la tension de surface gaz/adsorbat. ρ_l et ρ_g sont respectivement les densités de la phase liquide et du gaz. ξ est la longueur caractéristique du couplage entre interfaces gaz/adsorbat et adsorbat/substrat (chapitre 2, paragraphe 2).

L'équation (5.4) est à rapprocher de l'équation obtenue par Celestini pour décrire la condensation (métastable) d'un gaz confiné dans un pore de géométrie cylindrique :

$$\ln\left(\frac{P_m}{P_0}\right) = - \frac{\gamma_{lg}}{k_B T(\rho_l - \rho_g)R} \left[1 + \frac{\xi}{R - \xi}\right] \quad (5.5)$$

La comparaison des deux équations montrent que le logarithme de la pression de condensation d'un gaz confiné dans un pore sphérique est inférieur d'un facteur 2 environ à celui de la pression de condensation dans un pore cylindrique de même rayon (chapitre 2, paragraphe 2).

Le pore avec constriction que nous avons considéré en simulation présente des constriction très rapprochées les unes des autres (dû aux conditions périodiques aux limites). Si on envisage des constriction plus distantes, alors la poche de gaz restante (après condensation à la hauteur des constriction) n'a pas la forme d'une sphère mais la forme d'une ellipsoïde. Le remplissage du pore (observé expérimentalement) correspond alors à la déformation de cette poche de gaz vers une forme sphérique (bulle) et s'étend alors entre les pressions de condensation obtenues pour un pore cylindrique et un pore sphérique de même dimension R_0 .

Nous avons montré au cours de ce chapitre que les pressions de condensation dans les pores du silicium poreux ne peuvent pas être décrites par le modèle CDP et ni le modèle de Cohan (*i*). D'autre part, les expériences d'adsorption présentées dans le paragraphe 1 de ce chapitre ont permis de mettre expérimentalement en évidence des mécanismes de condensation différents pour des pores ouverts à une extrémité et aux deux extrémités (*ii*). Ainsi, pour être admise comme l'explication du résultat (*i*), la présence de la constriction doit être compatible avec le résultat (*ii*). Il s'agit donc de vérifier si le mécanisme de condensation observé en simulations moléculaires dans le cas d'un pore avec constriction ouvert aux deux extrémités peut être modifié lorsque le pore n'est ouvert qu'à une seule extrémité. A cette fin, nous avons simulé l'adsorption d'argon à 77 K dans deux pores cylindriques présentant une constriction et débouchant sur une surface externe, l'un ouvert aux deux extrémités, l'autre ouvert à une seule extrémité. La figure 5.21 présente une coupe transversale des deux pores envisagés dont la longueur est 13,0 nm. Le diamètre des pores est 6,0 nm et le diamètre de la constriction 4,0 nm.

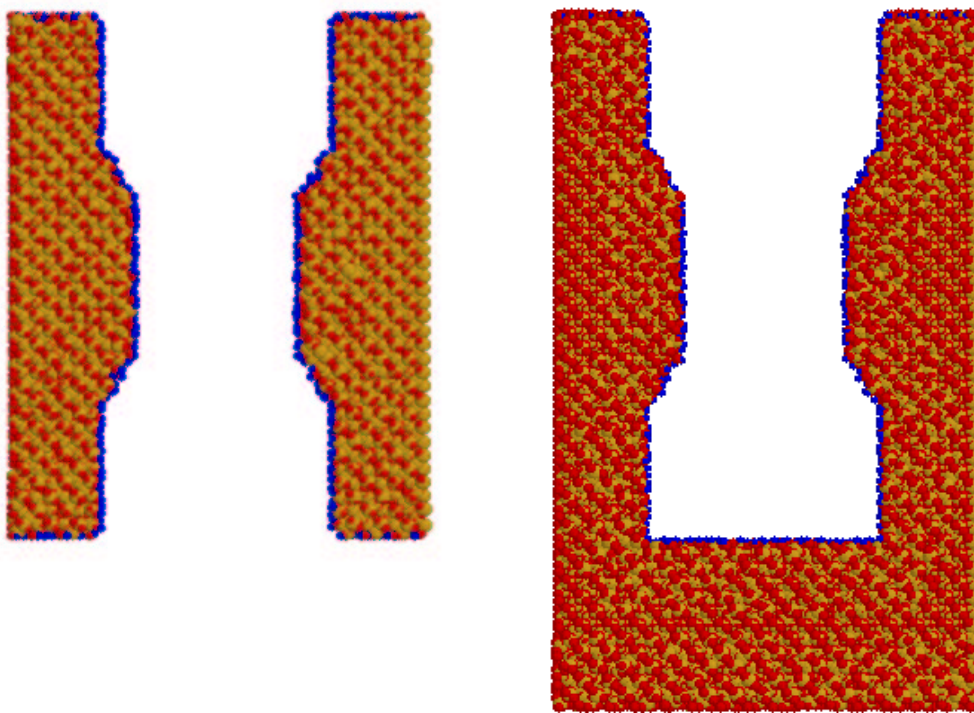


FIG. 5.21 – Coupe transversale d'un pore cylindrique (avec constriction) ouvert aux deux extrémités (*à gauche*) et ouvert à une seule extrémité (*à droite*). Les deux pores débouchent sur une surface externe plane. Le diamètre des pores est 6,0 nm et le diamètre des constriction 4,0 nm. La longueur des deux pores est 13,0 nm. Les atomes de silicium sont en jaune, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'hydrogène en bleu.

5.3 Condensation dans un mésopore présentant des défauts morphologiques.

La figure 5.22 présente, pour différentes pressions, des configurations des atomes Ar adsorbés à 77 K dans les deux pores avec constriction. En accord avec les résultats obtenus pour le pore avec constriction infiniment long (figure 5.20), nous retrouvons pour le pore ouvert aux deux extrémités que la condensation s'effectue dans un premier temps au sein de la constriction. La suite du remplissage du pore correspond à un déplacement à l'équilibre des deux interfaces hémisphériques gaz/liquide. Le scénario de remplissage du pore ouvert à une seule extrémité débute aussi, à une pression de $0,34 P_0$, par la condensation des atomes Ar au niveau de la constriction. Cette pression est légèrement supérieure à celle que nous avons observée pour le pore avec constriction de longueur infinie ($P = 0,29 P_0$, figure 5.19). Il semble que ce résultat soit dû au caractère infini ou fini des pores envisagés. En effet, Maddox et Gubbins ont obtenu un résultat similaire en simulant l'adsorption d'argon dans des pores cylindriques réguliers de longueur finie ou infinie [3]. Leurs simulations montrent que la pression de condensation du fluide confiné dans un pore de diamètre $4,8 \text{ nm}$ est $0,78$ ou $0,64 P_0$ selon que le pore est de longueur finie ou infinie. Après la condensation au niveau de la constriction du pore ouvert à une seule extrémité, nous observons sur les configurations 5.22 qu'une bulle de gaz apparaît au fond du pore. La condensation (métastable) de cette poche de gaz est analogue à celle que nous avons obtenue dans le cas du pore de longueur infinie. Notons que la pression de condensation de cette bulle de gaz est plus élevée pour le pore de longueur finie ($0,52 P_0$) que pour le pore de longueur infinie ($0,40 P_0$, figure 5.19). Or, les dimensions des deux cavités envisagées sont quasi identiques : 6 nm de diamètre par 4 nm de hauteur. La différence essentielle entre ces deux configurations est que la poche de gaz, dans le cas du pore ouvert à une seule extrémité, est située à proximité du fond du pore alors que seules les parois latérales entourent celle-ci dans le cas du pore de longueur infinie. La différence de pressions de condensation entre ces deux configurations semble donc indiquer que la présence de cette paroi supplémentaire stabilise la phase de basse densité (gaz+film adsorbé).

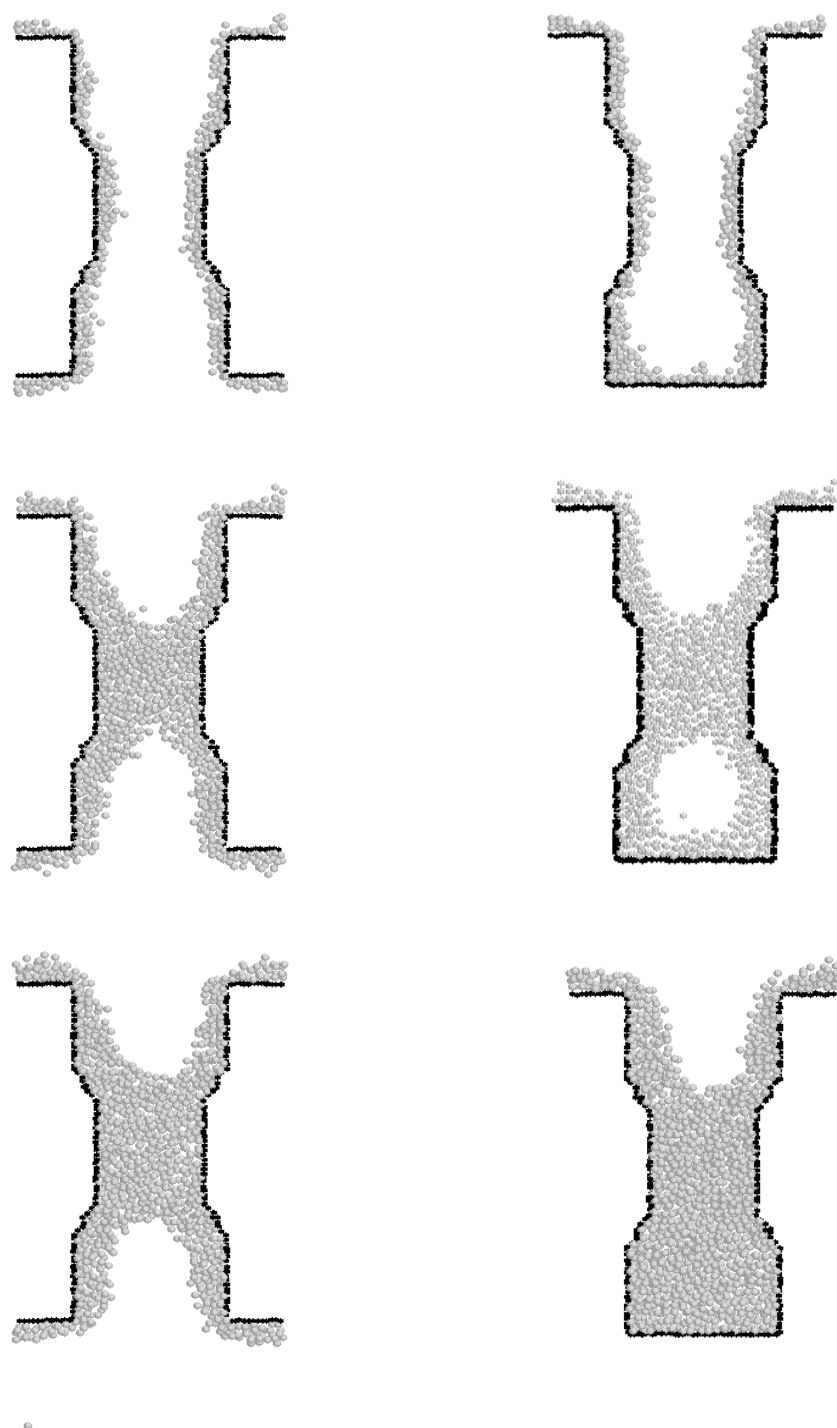


FIG. 5.22 – Configurations (coupes transversales) des atomes Ar adsorbés à 77 K dans un pore avec constriction ouvert aux deux extrémités (à *gauche*) et ouvert à une seule extrémité (à *droite*). Les sphères noires correspondent aux atomes d'hydrogène qui délimitent la surface, les sphères blanches sont les atomes Ar. Les pressions sont (*de haut en bas*) : $P/P_0 = 0,11 ; 0,44 ; 0,55$.

5.3 Condensation dans un mésopore présentant des défauts morphologiques.

Les isothermes d'adsorption d'argon (77 K) obtenues pour les deux pores avec constriction sont comparées sur la figure 5.23. Les quantités adsorbées reportées sur ces isothermes d'adsorption correspondent au nombre d'atomes Ar adsorbés au sein de chaque pore (les atomes Ar adsorbés sur la ou les surfaces externes ont été soustraits).

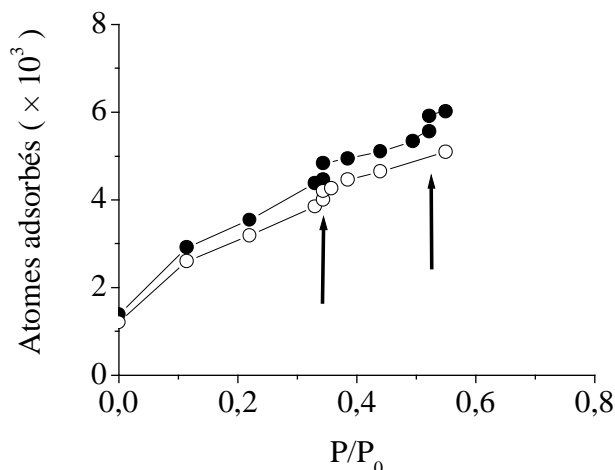


FIG. 5.23 – Isotherme d'adsorption Ar à 77 K dans un pore avec constriction ouvert aux deux extrémités (○) et ouvert à une seule extrémité (●). La flèche de gauche indique la pression au sein de la constriction de diamètre 4,0 nm. La flèche de droite indique la pression de condensation de la bulle de gaz (pore ouvert à une seule extrémité).

Pour des pressions inférieures à la pression de condensation du fluide au sein de la constriction, les isothermes d'adsorption correspondent à l'adsorption d'un film sur la surface des pores. L'écart quantitatif observé entre les deux isothermes d'adsorption est dû au nombre d'atomes adsorbés au fond du pore ouvert à une seule extrémité qui représente, pour des pores de cette longueur (13 nm), une part non négligeable de la quantité adsorbée totale. Nous avons déjà observé (paragraphe 1) cet effet en comparant l'adsorption dans deux pores sans constriction ouvert à une ou deux extrémités (figure 5.5). Le décalage des quantités adsorbées doit décroître lorsque la longueur des pores croît et s'annuler pour des pores infiniment longs. Au delà de la pression de condensation du fluide dans la zone de la constriction, le mécanisme d'adsorption pour le pore ouvert à une seule extrémité est différent de celui pour le pore ouvert aux deux extrémités. En effet, nous observons qu'une bulle de gaz apparaît au sein du pore ouvert à une seule extrémité. La différence de mécanisme de condensation est due au fait que nous avons envisagé la présence d'une unique constriction : pour des pores ouverts aux deux extrémités et présentant plusieurs étranglements, nous aurions observé à l'instar du pore ouvert à une seule extrémité l'apparition d'une bulle de gaz. Considérons des pores ouverts à une ou deux extrémités et d'une longueur de plusieurs microns tels que les pores du silicium poreux. Nous nous plaçons dans deux configurations possibles : 1. chaque pore présente

au moins deux constriction - 2. chaque pore ne présente qu'une seule constriction.

1. Supposons un pore présentant plusieurs constriction. La condensation du fluide à l'endroit des constriction conduit à l'apparition de plusieurs bulles de gaz (figure 5.24). La condensation des bulles de gaz est pilotée par leur dimension et donc par la taille du pore et la distance séparant deux constriction. Dans une telle configuration, la présence ou non d'une paroi obstruant une des extrémités du pore ne peut affecter les pressions de condensation et les branches d'adsorption pour un pore ouvert à une seule extrémité doit être semblable à celle obtenue pour un pore ouvert aux deux extrémités.

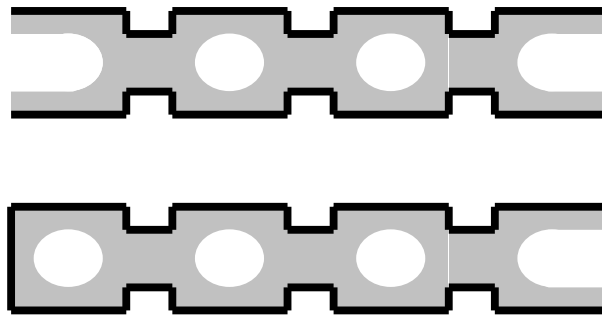


FIG. 5.24 – Comparaison schématique des mécanismes de condensation dans un pore présentant plusieurs constriction et ouvert à une (en bas) ou aux deux extrémités (en haut).

2. Considérons maintenant un pore présentant une seule constriction. Cette situation est celle envisagée dans les simulations de deux pores avec constriction ouvert à une et deux extrémités. La condensation du fluide au niveau de la constriction du pore ouvert conduit dans le cas du pore ouvert aux deux extrémités à l'apparition de deux interfaces hémisphériques qui se propagent le long de l'axe du pore lorsque la pression est augmentée. Dans le cas du pore ouvert à une seule extrémité, il y a apparition d'une interface hémisphérique (tournée vers l'extrémité communiquant avec le gaz) et d'une poche de gaz (située entre la constriction remplie de liquide et la paroi obstruant le pore). Ces deux configurations sont représentées sur la figure 5.25. Le déplacement de l'interface hémisphérique est évidemment identique que le pore soit ouvert à une ou deux extrémité. La forme de la poche de gaz est une ellipsoïde dont les dimensions sont le diamètre du pore et la distance entre la distance séparant l'extrémité du pore et la constriction (diminuée de l'épaisseur du film adsorbé). Pour un pore suffisamment long, le rapport de ces deux distances caractéristiques est très grand. Dans cette configuration éloignée d'une géométrie sphérique, les deux interfaces hémisphériques sont indépendantes et leur déplacement est identique à celui de l'interface présente dans le cas du pore ouvert aux deux extrémités. Puisque le remplissage de chaque pore correspond au déplacement de ces différents ménisques, la branche d'adsorption pour le pore ouvert à une extrémité apparaîtra identique

5.3 Condensation dans un mésopore présentant des défauts morphologiques.

à celle pour le pore ouvert aux deux extrémités. Bien entendu, dans le cas du pore ouvert à une seule extrémité, le déplacement des ménisques hémisphériques de la poche de gaz ellipsoïdale conduit à la formation d'une bulle de gaz. La condensation de cette bulle ne pourra cependant pas être détectée expérimentalement car correspond à une fraction négligeable du volume poreux total.

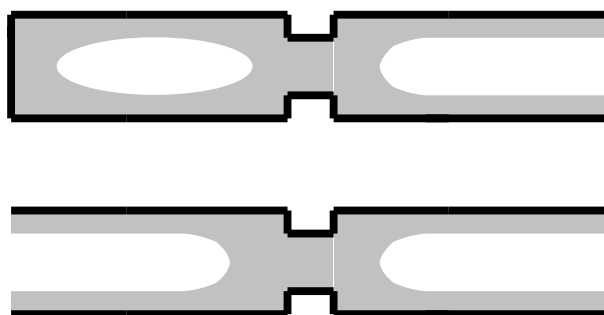


FIG. 5.25 – Comparaison schématique des mécanismes de condensation dans un pore présentant une constriction unique et ouvert à une (en bas) ou aux deux extrémités (en haut).

En conclusion, quel que soit le nombre de constriction envisagées, les branches d'adsorption pour des pores ouverts à une ou aux deux extrémités sont attendues identiques pourvu que les pores soient de longueur suffisante. Nous avons déjà noté que les positions relatives des branches d'adsorption obtenues pour la membrane (pores ouverts aux deux extrémités) et la couche (pore ouvert à une seule extrémité) de silicium poreux ne sont pas superposées. Ce résultat montrant deux mécanismes de condensation distincts pour les deux topologies de pore suggère, en particulier, que le remplissage d'un pore ouvert à une seule extrémité s'effectue du fond du pore vers son embouchure sans formation d'un pont liquide entre d'éventuels étranglements [51]. Dans le cas contraire, la présence de constriction remplies de liquide devraient en effet conduire à des branches d'adsorption superposées. Une éventuelle présence de constriction au sein des pores du silicium poreux ne peut donc pas *a priori* expliquer le désaccord significatif entre les branches d'adsorption théoriques et expérimentales et le décalage entre les pressions de condensation selon que les pores sont ouverts à une ou aux deux extrémités. Nous discutons de nouveau nos résultats au cours du dernier paragraphe de ce chapitre.

Au cours de cette étude des phénomènes de condensation dans les pores du silicium poreux, nous avons montré que l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K présente une boucle d'hystérésis que les pores soient ouverts à une ou aux deux extrémités (figure 5.12). Nous avons montré que l'irréversibilité observée dans le premier cas était inattendue. D'autre part, nous avons mentionné que la forme dissymétrique de la boucle d'hystérésis, dans le cas des pores ouverts aux deux extrémités, était surprenante puisque les modèles décrivant

la condensation/évaporation dans une assemblée de pores indépendants prédisent une boucle de forme plutôt symétrique. Le paragraphe suivant est consacré à une étude de l'irréversibilité du phénomène de condensation capillaire. Nous examinons en particulier l'origine des processus de désorption.

5.4 Irréversibilité du phénomène de condensation capillaire

Il est généralement admis, théoriquement et expérimentalement, qu'il existe une corrélation entre la forme de la boucle d'hystérésis et la morphologie du substrat. Ainsi, une boucle symétrique serait caractéristique d'un milieu poreux présentant des pores de forme régulière organisés en une structure ordonnée alors qu'une boucle dissymétrique traduirait un désordre de forme (morphologique) et/ou d'organisation des pores dans l'espace (topologique). Après avoir introduit les différents types de comportement hystérétique des isothermes d'adsorption, nous discutons dans ce paragraphe l'effet de la morphologie du substrat poreux sur la forme de la boucle d'hystérésis de condensation capillaire. Cette étude est réalisée à l'aide d'un échantillon oxyde céramique SBA-15 et d'échantillons de silicium poreux. Cette analyse est notamment étayée d'expériences complémentaires telles qu'une étude des isothermes d'adsorption obtenues au sein de couches de silicium mésoporeux pour différents gaz (Ar, N₂, Kr) et différentes températures dans le cas du krypton.

L'IUPAC (*International Union of Pure Applied Chemistry* - 1985) a proposé une classification empirique des boucles d'hystérésis de condensation capillaire couramment rencontrées [6]. La dichotomie ainsi établie, types H1 et H2, reflète une corrélation largement acceptée entre la forme de la boucle d'hystérésis et la morphologie du solide mésoporeux. Les types H1 et H2 correspondent respectivement aux types A et E de la classification proposée par de Boer [7].

- **Type H1** - L'irréversibilité du phénomène de condensation capillaire est une propriété intrinsèque d'un fluide confiné dans un pore unique. De telles boucles d'hystérésis sont donc attendues pour une assemblée de pores ouverts aux deux extrémités et indépendants les uns des autres. Pour des pores ouverts à une seule extrémité, nous avons indiqué au chapitre 4 qu'il n'est pas attendu de boucle d'hystérésis. Les modèles mésoscopiques [1] [48] et les calculs microscopiques [27] [3] proposent que la condensation corresponde à la transition d'un état métastable (pore dont la surface est recouverte d'un film adsorbé) à un état stable (pore rempli de la phase dense), la désorption s'effectuant quant à elle à l'équilibre thermodynamique (coexistence des phases de basse et haute densités). Les phénomènes de condensation et d'évaporation sont signalés par des branches d'adsorption et de désorption quasi-parallèles (hystérésis de forme symétrique) dont la pente reflète la largeur de

5.4 Irréversibilité du phénomène de condensation capillaire

la distribution de tailles de pore de l'échantillon (figure 5.26). D'un point de vue expérimental, il est généralement admis que la condensation/évaporation au sein de matériaux poreux ordonnés tels que les oxydes céramiques MCM 41 et SBA-15 relèvent de ce processus [49] [50].

- **Type H2** - L'irréversibilité est une conséquence de l'effet dit de "pore blocking"¹ introduit par Kraemer [52] et Mc Bain [53] et développé par Everett [54]. Dans un pore de section non uniforme (le long de son axe), la condensation se produit au sein de la zone la plus étroite (étranglement) puis s'étend, lorsque la pression de gaz augmente, aux cavités plus larges. En revanche, lors de la désorption, il ne se produit pas d'évaporation tant que la pression du gaz est supérieure à la pression d'évaporation de la constriction la plus large isolant les cavités du gaz. Ceci provient de ce que les cavités n'ont pas un accès direct au réservoir de gaz. Ainsi, alors que la pression de condensation au sein du pore est représentative de la taille des différentes parties du pore (cavités et constriction), la pression d'évaporation n'est caractéristique que des dimensions des constriction. Nous illustrons l'effet de "pore blocking" sur la figure 5.27(a). La boucle d'hystérésis attendue dans une telle description est de forme dissymétrique ; la branche de désorption étant plus raide que la branche d'adsorption (figure 5.26). Mason a développé un modèle [44] [45] [55] permettant de généraliser cette description au cas d'un réseau de pores interconnectés par des étranglements susceptibles d'introduire de tels effets de "pore blocking". Dans cette approche, il est supposé que l'évaporation d'une cavité ne peut se produire que par l'évaporation du liquide situé dans un étranglement par lequel la cavité a accès au réservoir de gaz. Cette hypothèse implique qu'il n'y a pas de nucléation possible d'une bulle de gaz au sein de la cavité (phénomène de cavitation). Or, Sarkisov et Monson ont montré récemment par dynamique moléculaire qu'il est possible de vider une cavité alors que les constriction l'isolant du réservoir de gaz restent remplies de la phase liquide [16]. Ces résultats ne permettent pourtant pas de rejeter complètement l'effet dit de "pore blocking" puisque Sarkisov et Monson montrent que la présence des étranglements remplis du liquide retarde néanmoins l'évaporation du liquide au sein de la cavité. Ce mécanisme de désorption avec cavitation est illustré sur la figure 5.27(b). En fait, que l'on envisage la nucléation spontanée d'une bulle de gaz ou non, l'effet des constriction est lié à l'absence d'une interface gaz/liquide entre les cavités et le réservoir. Ainsi, cette absence de zone de nucléation de la phase gazeuse (à l'équilibre thermodynamique) permet d'expliquer un retard du processus de la désorption et donc la présence systématique d'une boucle d'hystérésis. La branche de désorption produit par la présence des étranglements s'apparente donc aux branches de désorption obtenues dans le cas de pores indépendants infiniment longs dans lesquels le liquide métastable peut persister de manière métastable en deçà de la pression d'équilibre thermodynamique. Enfin, notons que les simulations effectuées par Sarkisov et Monson concernent un couple substrat/adsorbat interagissant faiblement et qu'il est possible que pour des interactions plus fortes le liquide situé dans la cavité ne se déchire pas spontanément

¹Effet "bouteille d'encre" en français.

avant la désorption des étranglements. Les données expérimentales illustrant de manière la plus complète le type H2 de boucles d'hystérésis sont les isothermes d'adsorption de xénon (151 K) obtenues par Brown [38] pour des matrices de Vycor (chapitre 1, paragraphe 6).

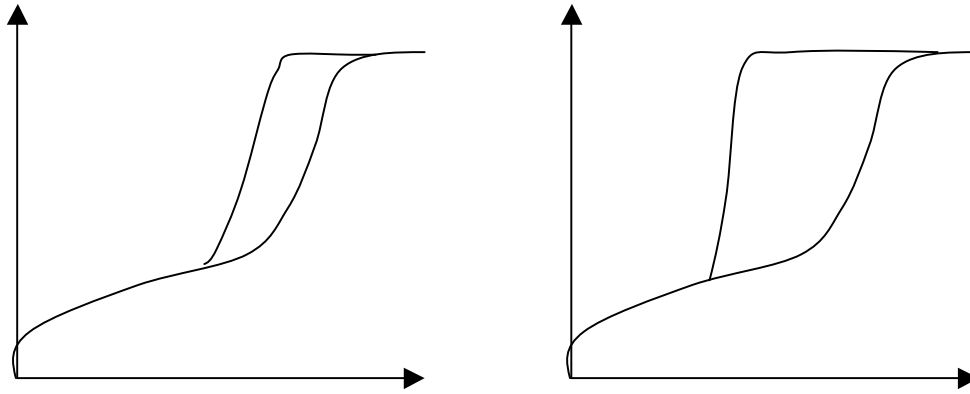


FIG. 5.26 – Classification IUPAC [6] des boucles d'hystérésis de condensation capillaire dans un milieu mésoporeux : type H1 (à gauche), type H2 (à droite).

Ball et Evans ont testé l'allure des boucles d'hystérésis (Xe) attendues à différentes températures dans le cadre d'un modèle de pores indépendants et dans le cadre d'un réseau de pores interconnectés [10]. Leurs calculs montrent que la forme des boucles d'hystérésis est en effet de type H1 (en supposant la désorption à l'équilibre thermodynamique) pour les pores indépendants et de type H2 pour le réseau de pores. Le comportement en température de la boucle d'hystérésis obtenue pour un réseau de pores réguliers indépendants est qualitativement en accord avec les résultats expérimentaux de Morishige [56] : la largeur de la boucle diminue lorsque la température croît et disparaît à une température qui est fonction de la taille du pore et qui définit la température critique capillaire (chapitre 2). Les isothermes d'adsorption obtenues pour le réseau de pores connectés présentent, comme attendu, une branche d'adsorption similaire à celle du modèle des pores indépendants. En revanche, la branche de désorption est un plateau jusqu'à une pression critique où l'ensemble des pores se vident. De manière intéressante, la boucle d'hystérésis décrite dans le cadre d'un modèle de pores interconnectés possède une largeur qui ne diminue presque pas lorsque la température croît mais disparaît brutalement à une température similaire à celle obtenue pour le modèle de pores indépendants. D'un point de vue expérimental, la validation de tels modèles restait compliquée dans la mesure où les matériaux poreux existants (ciments, verres poreux, vycor) étaient désordonnés avec des surfaces inhomogènes et des morphologies complexes de pores interconnectés. L'émergence de matériaux mésoporeux ordonnés tels que les oxydes céramiques (MCM 41, SBA-15) ou le silicium mésoporeux dont les morphologies et les dimensions caractéristiques se rapprochent de celles modélisées permettent de tester les modèles de la condensation capillaire et d'étudier l'origine de l'irréversibilité du phénomène.

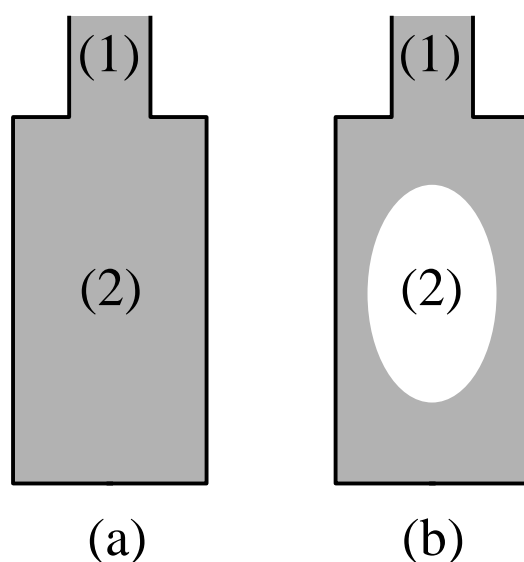


FIG. 5.27 – (a) Effet de “pore blocking” **sans** cavitation : la cavité (2) se vide spontanément lors de l’évaporation de la constriction (1). La pression de désorption de l’ensemble du système est celle de l’évaporation du liquide confiné au sein de la constriction (1). (b) Effet de “pore blocking” **avec** cavitation : la cavité (2) se vide par nucléation spontanée d’une bulle de gaz alors que la constriction (1) est encore remplie de la phase liquide. La pression de désorption au sein de la cavité (2) est nécessairement inférieure ou égale à la pression d’évaporation de cette même cavité qui ne serait pas isolée du gaz par une constriction. En effet, la constriction empêche le passage d’un ménisque hémisphérique (évaporation) au sein de la cavité à la pression d’équilibre thermodynamique. En revanche, la pression de désorption du phénomène avec cavitation est nécessairement supérieure à celle du phénomène de désorption sans cavitation. Ceci provient de ce que la nucléation ne peut par définition se produire que si la cavité est isolée du réservoir de gaz (constriction remplie de liquide).

Afin d'étudier la nature de l'irréversibilité du phénomène de condensation capillaire et, notamment, la corrélation entre la morphologie du solide poreux et la forme de boucle d'hystérésis, nous présentons dans le paragraphe suivant une étude de l'adsorption de gaz à basse température dans un oxyde céramique de type SBA-15 et dans une couche de silicium mésoporeux. Les oxydes céramiques SBA-15 et le silicium mésoporeux ont été introduits au premier chapitre de ce manuscrit. Ces matériaux présentent un certain nombre de propriétés "modèles" qui permettent de revisiter les phénomènes de condensation/évaporation dans les milieux mésoporeux.

5.4.1 Oxydes céramiques SBA-15

Les silices mésoporeuses SBA-15 peuvent être synthétisées selon la procédure reportée par [57]. Les échantillons que nous présentons dans ce travail ont été obtenus au Laboratoire de Chimie Physique (Université Paris XI) par D. Morineau et Y. Xia. A l'instar des silices mésoporeuses MCM 41, les pores SBA-15 forment une structure hexagonale ordonnée. Cette structure a pu être mise en évidence par diffusion de neutrons [58]. Les diamètres des pores déterminés par diffraction et mesures d'adsorption isotherme de gaz sont de 8,7 nm et 6,5 nm. La présence de canaux connectant les mésopores a pu être montrée à partir de moulages (carbone, platine) de la matrice poreuse (chapitre 1, paragraphe 6). La figure 5.28 présente les isothermes d'adsorption d'azote (77 K) obtenues pour les deux échantillons SBA-15. La boucle d'hystérésis observée dans chaque cas est de forme symétrique (type H1). La raideur des branches d'adsorption et de désorption reflète la largeur peu importante de la distribution de tailles de pore du matériau. Lorsque tous les pores sont remplis (point de fermeture supérieur de la boucle d'hystérésis), la quantité adsorbée continue d'augmenter. Cet accroissement correspond à l'adsorption sur la surface externe de l'échantillon poreux qui est constitué de grains dont la taille est de l'ordre du micron [51]. La différence essentielle entre les échantillons SBA-15 et la première génération d'oxydes céramiques MCM 41 est que ces derniers ne présentent pas *a priori* de connections entre les pores. Or, le type H1 de boucle d'hystérésis obtenue pour l'échantillon SBA-15 est identique à celui observé pour les échantillons MCM 41. Ce résultat semble donc indiquer que les canaux connectant les pores des échantillons SBA-15 n'ont pas d'effet sur les mécanismes d'adsorption et de désorption dans ces mésopores.

Nous avons précisé au début de ce chapitre que les boucles d'hystérésis de formes symétriques (type H1) sont généralement admises comme caractéristiques de solides mésoporeux constitués de pores indépendants. Un pore se remplit à une pression α correspondant à la pression de transition d'un état métastable vers un état stable. La désorption supposée se produire à l'équilibre thermodynamique s'effectue à une pression β . Ainsi, chaque pore i est représenté par un couple de pressions relatives (α_i, β_i) qui sont d'autant plus grandes que le pore est large.

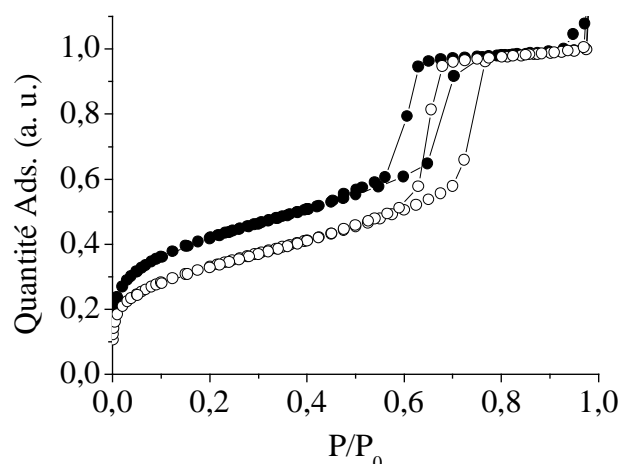


FIG. 5.28 – Isotherme d'adsorption N_2 (77 K) pour des oxydes céramiques SBA-15 présentant des pores de différents diamètres : (○) 8,7 nm, (●) 6,5 nm.

5.4.2 Silicium mésoporeux

Les isothermes d'adsorption d'azote (77 K) obtenues pour une membrane (pores ouverts aux deux extrémités) et une couche de silicium poreux (pores ouverts à une seule extrémité) ont été présentées sur la figure 5.2. Rappelons que l'irréversibilité dans le cas de la couche poreuse est inattendue. Les deux cycles adsorption/désorption présentent une boucle d'hystérésis large et dissymétrique correspondant au type H2 de la classification IUPAC [6] ou au type E de la classification de de Boer [7]. Nous avons discuté dans les paragraphes précédents les positions relatives et absolues sur l'axe des pressions des branches d'adsorption. Nous avons aussi montré que la raideur de la branche de désorption ne peut pas être expliquée par une approche de pores cylindriques indépendants au sein desquels l'évaporation du fluide se produit à l'équilibre thermodynamique. En effet, nous venons de préciser que pour une assemblée de pores cylindriques indépendants, la forme de boucle d'hystérésis est attendue de forme symétrique (type H1). Enfin, la forme des boucles d'hystérésis observée sur la figure 5.2 est de manière surprenante la même (type H2) que celle systématiquement obtenue pour des matériaux mésoporeux désordonnés présentant des pores interconnectés (vycor, verre poreux de silice). Or, nous avons pu montrer que le silicium mésoporeux présente des pores non interconnectés (chapitre 1, paragraphe 3). Ceci montre que la seule façon d'expliquer par des effets de pore blocking l'observation d'une boucle d'hystérésis dissymétrique dans le cas du silicium poreux, consiste à envisager que les pores de ce matériau présentent une section non constante le long de leur axe i.e. avec des constriction.

5.4.2.1 Différentes tailles de pore

Un résultat semble s'opposer à l'interprétation des boucles d'hystérésis observées, pour le silicium poreux, en termes d'effets de pore blocking : si chaque pore possède une dispersion en taille de 5 nm le long de son axe (due à l'inhomogénéité des parois), il reste que la branche de désorption de l'échantillon devrait traduire la distribution en tailles de pore observées sur le cliché de microscopie. En effet, quelle que soit l'analyse des clichés de microscopie, on obtient la même largeur de distribution de tailles de pore (figure 1.18). Ainsi, dans une telle perspective, l'effet de pore blocking semble pouvoir expliquer l'irréversibilité du phénomène de condensation mais ne semble pas pouvoir expliquer la raideur du processus de désorption. Il est néanmoins possible de concilier ces différents résultats si l'on considère les travaux de Sarkisov et Monson [16]. En effet, ces auteurs ont observé par simulation moléculaire que la présence de constriction induit la nucléation d'une bulle de gaz (cavitation) dans les cavités les plus grandes (figure 5.27(b)). La pression de désorption est alors retardée car les constriction empêchent le passage d'un ménisque hémisphérique à la pression d'équilibre. Notons que ces résultats ont été obtenus dans le cas simple d'un pore "fente" et en utilisant des potentiels fluide/fluide et fluide/substrat identiques. Rien n'indique que l'on observerait des résultats similaires dans le cas d'un pore de géométrie cylindrique ou plus compliquée. De plus, il est possible que le phénomène de cavitation ne soit pas observé si l'on considère une interaction fluide/fluide plus forte que l'interaction fluide/substrat comme dans le cas de couples adsorbat/substrat tels que l'azote ou l'argon avec la silice ou le silicium. Quoiqu'il en soit, nous supposons pour la suite de notre raisonnement qu'il est possible de généraliser les conclusions de Sarkisov et Monson et d'envisager qu'il puisse exister des phénomènes de cavitation quelles que soient la géométrie des pores et la nature du couple adsorbat/substrat.

Si nous faisons l'hypothèse que la cavitation est un phénomène indépendant de la taille du pore et de ses constriction, alors nous pouvons expliquer la raideur de la branche de désorption observée pour le silicium poreux. Afin de tester une telle idée, nous avons préparé des couches de silicium mésoporeux de porosité différentes et donc de distributions de tailles de pores différentes. Ainsi, si la désorption est indépendante de la taille des pores, nous devons observer la même pression de désorption quelle que soit la distribution de tailles de pore de l'échantillon. Les distributions de tailles de pores estimées à partir d'une analyse numérique des clichés de microscopie électronique de chaque échantillon (porosité 51 %, 70 % et 80 %) sont montrées sur la figure 5.29. Les distributions correspondent aux diamètres des cercles de section égale à celle des pores réels (chapitre 1, paragraphe 2). Les échantillons possèdent une dimension moyenne de pore située en des valeurs maximales distinctes. La largeur des distributions est pour chaque couche de l'ordre de la moitié du diamètre moyen des pores.

La figure 5.30 présente les isothermes d'adsorption d'azote (77 K) obtenues pour chaque couche de silicium poreux. Nous observons que la forme de la boucle d'hystérésis est systématiquement dissymétrique (type H2). Les branches d'adsorption et de désorption

5.4 Irréversibilité du phénomène de condensation capillaire

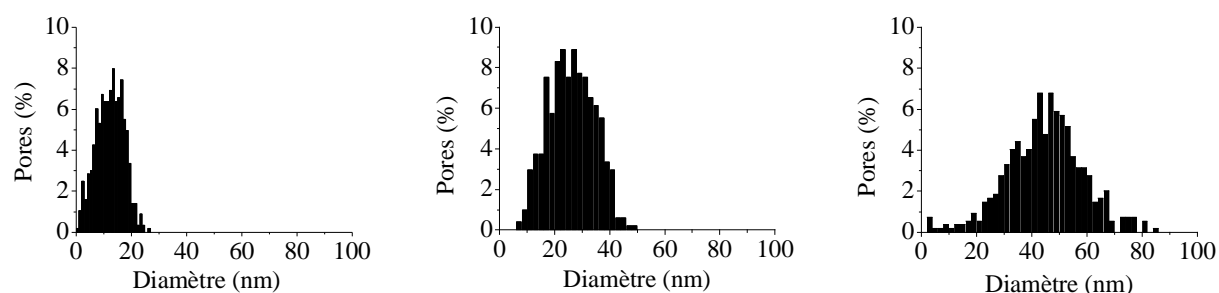


FIG. 5.29 – Distributions de tailles de pore des couches de silicium mésoporeux de porosité 51 % (à gauche), 70 % (au centre) et 80 % (à droite). Les tailles de pores sont estimées à partir d'un traitement numérique des images de microscopie électronique en transmission et correspondent aux diamètres de cercles de même surface que la section des pores.

s'étendent sur une gamme de pressions d'autant plus élevées que la taille moyenne des pores est large. Nous observons, en contradiction avec l'hypothèse que nous venons de suggérer, que le processus de désorption pour le silicium poreux dépend bien de la taille des pores. Dans une telle perspective, la raideur de la branche de désorption reste donc inexpliquée si nous envisageons qu'elle relève d'effets de "pore blocking". D'une manière générale, la nature du processus d'évaporation pour les pores du silicium poreux reste énigmatique. En effet, même si nous venons de montrer que la branche de désorption est bien représentative de la taille des pores, il reste que sa raideur n'est pas *a priori* compatible avec la largeur de la distribution de tailles de l'échantillon. En particulier, nous voyons qu'il n'y a pas recouvrement des pressions de désorption des trois échantillons alors que ceux-ci possèdent des tailles de pore communes. Ce résultat surprenant implique que le processus de désorption n'est pas caractéristique de chacune des tailles de pore des distributions montrées sur la figure 5.29 mais est représentative de la valeur moyenne. Ainsi, si nous voulons expliquer la branche de désorption obtenue par le silicium poreux par des effets de "pore blocking", alors nous devons envisager que les distributions extraites de la microscopie électronique sont en fait la dispersion en tailles d'un seul pore le long de son axe. En d'autres termes, chaque pore possède sur l'ensemble de sa longueur l'ensemble des tailles montrées sur la distribution extraite de l'analyse d'image. Dans ce cadre, nous pouvons alors expliquer à la fois l'irréversibilité du phénomène de condensation capillaire (inattendue pour les pores ouverts à une seule extrémité) et la raideur du processus de désorption. Or, nous devons noter que l'analyse des clichés de microscopie électronique ne permet pas de confirmer une telle hypothèse sur la morphologie des pores.

D'autre part, pour expliquer l'observation d'un plateau avant la désorption, il nous faut envisager que chaque pore présente suffisamment de constriction pour qu'il y en ait toujours une près de leur(s) extrémité(s) assurant qu'aucune cavité du pore ne réussisse à se vider. Ainsi, l'existence d'un plateau (diminution de la quantité adsorbée de l'ordre de 0,1 %) implique que l'on doit rencontrer au sein du silicium poreux des constriction avec une période le long de l'axe de l'ordre de 200 Å. Or, il est difficile d'envisager que de telles constriction ne soient pas mises en évidence par le traitement d'image des vues

de plan de microscopie électronique puisque l'épaisseur des échantillons est de l'ordre de 1000 Å.

5.4.2.2 Différents gaz

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur la nature du processus de désorption et donc sur l'origine de l'irréversibilité du phénomène de condensation capillaire, nous avons étudié pour un même échantillon de silicium poreux (porosité 51 %) l'adsorption isotherme de différents gaz.

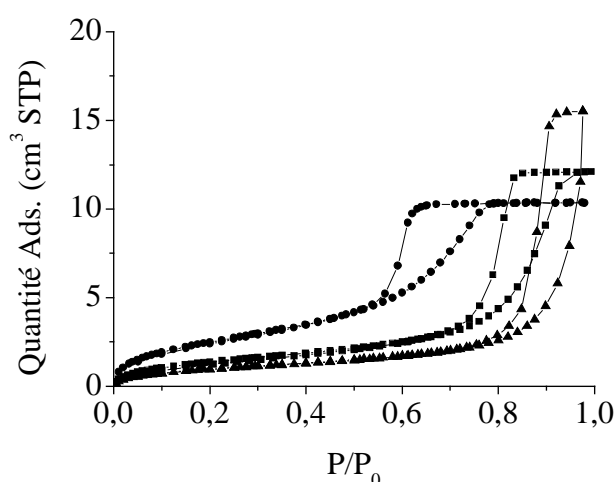


FIG. 5.30 – Isotherme d'adsorption N₂ (77 K) dans une couche de silicium mésoporeux : (●) porosité 51 %, (■) porosité 70 %, (▲) porosité 80 %. Les distributions de tailles de pore des échantillons sont montrées sur la figure 5.29.

La figure 5.31 présente les isothermes d'adsorption d'azote, d'argon et de krypton obtenues à 77 K pour une couche de silicium poreux de porosité 51 % dont la distribution de tailles de pore est montrée sur la figure 5.29. Les isothermes d'adsorption présentent indépendamment du gaz une boucle d'hystérésis dissymétrique de type H2. Pour l'argon et l'azote, la densité du fluide confiné déterminée à partir du volume poreux de l'échantillon (mesures gravimétriques) et du volume adsorbé après condensation est en très bon accord avec la densité tridimensionnelle de la phase dense ($\lesssim 2-3\%$). Nous reportons dans le tableau 6.1 les valeurs des densités obtenues comparées aux valeurs tridimensionnelles. Pour le krypton, la densité expérimentale $\rho^{exp} = 3,02 \text{ g/cm}^3$ est quasi-identique à la celle du krypton solide non confiné, $\rho^{3D} = 3,09 \text{ g/cm}^3$. Ceci montre qu'à cette température inférieure au point triple du krypton, la phase dense occupant les pores après condensation est bien la phase solide. Dans le cas de l'argon nous trouvons que la densité de la phase confinée $\rho^{exp} = 1,48 \text{ g/cm}^3$ est significativement inférieure à la densité de l'argon solide 3D $\rho^{3D} = 1,62 \text{ g/cm}^3$ (la température d'expérience est

5.4 Irréversibilité du phénomène de condensation capillaire

inférieure au point triple de l'argon i.e. 87 K). En revanche, la valeur expérimentale est très proche de la densité de l'argon liquide métastable $\rho^{3D} = 1,48 \text{ g/cm}^3$. Ce résultat semble indiquer que l'argon confiné dans les pores du silicium poreux n'est pas solide mais présente un comportement liquide. Cette observation est en accord avec les simulations Monte Carlo que nous présentons dans cette thèse. Le tableau 5.1 présente également pour chaque gaz les pressions P_c , P_d de condensation/évaporation et la largeur ΔP de la boucle d'hystérésis associée. Les largeurs des boucles d'hystérésis ont été estimées à mi-hauteur. La boucle d'hystérésis obtenue pour l'argon est légèrement plus large que la boucle observée pour l'azote. Ce résultat est similaire à celui obtenu par Thommes *et al.* lors d'expériences d'adsorption d'argon et d'azote (77 K) sur des oxydes céramiques MCM 41 et SBA-15 [59]. De manière intéressante, la boucle d'hystérésis observée dans le cas d'adsorption de krypton est environ deux fois plus large que les boucles Ar et N₂. Les pressions de condensation du krypton sont supérieures à celles obtenues pour l'azote et, inversement, les pressions de désorption du krypton sont inférieures à celles observées pour l'azote. Ce résultat constitue *a priori* un argument contre une interprétation du processus de désorption en termes d'effets de “pore blocking”. En effet, considérons un pore dont la section présente des constriction : l'effet de “pore blocking” consiste à envisager que les pressions de condensation P_c sont liées à la taille des cavités alors que les pressions d'évaporation P_d sont déterminées par la taille des constriction. Pour un gaz donné, les pressions de condensation et d'évaporation sont données par l'équation de Kelvin (modifiée pour prendre en compte l'épaisseur du film adsorbé) dans laquelle sont introduits respectivement le rayon de la cavité et le rayon de la constriction [55]. A température identique, l'hypothèse de l'effet de “pore blocking” impose aux pressions de condensation et d'évaporation pour deux gaz différents (N₂ et Kr, par exemple) de vérifier la condition suivante :

$$P_c^{N_2} < P_c^{Kr} \Leftrightarrow P_d^{N_2} < P_d^{Kr} \quad (5.6)$$

La condition 5.6 est contraire aux résultats expérimentaux obtenus pour le silicium mésoporeux (figure 5.31). Ceci semble indiquer donc qu'un effet de “pore blocking” ne peut pas *a priori* expliquer, à la fois pour l'adsorption d'azote et de krypton, la présence d'une boucle d'hystérésis de type H2. Il reste néanmoins possible d'expliquer ce résultat dans le cadre de l'effet de “pore blocking”, si nous envisageons une fois de plus que la présence d'étranglements remplis de liquide assure un retard du processus de désorption mais que celui-ci se produit par la nucléation d'une bulle de gaz comme le montrent les simulations de Sarkisov et Monson [16]. Ces auteurs observent en effet qu'il existe une irréversibilité liée à la présence des constriction mais qu'il est néanmoins possible de vider la cavité alors que les constriction l'isolant du réservoir de gaz sont encore pleines de liquide. Ainsi, le krypton étant solide à 77 K, il est plausible qu'il soit plus difficile de nucléer dans ce cas une bulle de gaz que dans le cas de l'azote et de l'argon qui sont en phase liquide à cette même température. Cette interprétation permet donc *a priori* d'expliquer la large boucle obtenue pour l'adsorption de krypton dans une matrice de silicium poreux mais reste bien entendu à être vérifiée. En particulier, cette hypothèse

devrait pouvoir être confirmée ou infirmée à l'aide d'une étude d'adsorption d'autre gaz à des températures inférieures à leur point triple. Rappelons enfin que dans cette hypothèse (phénomène de cavitation), la largeur des boucles d'hystérésis est inférieure à celle que nous devrions observer si la branche de désorption relevait d'effets de "pore blocking" sans nucléation d'une bulle de gaz.

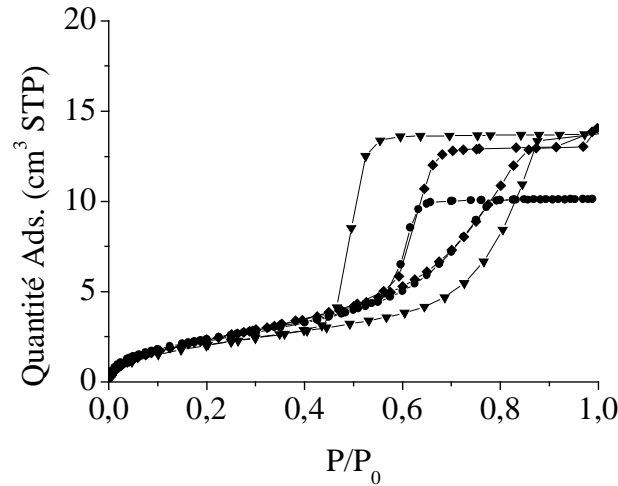


FIG. 5.31 – Isothermes d'adsorption dans une couche de silicium mésoporeux obtenues à 77 K pour différents gaz : (●) N₂, (◆) Ar, (▼) Kr. La distribution de tailles de pore de l'échantillon est montrée sur la figure 5.29 (porosité 51 %).

Adsorbat	Densité (exp.) (g/cm ³)	Densité (3D) (g/cm ³)	P _c /P ₀	P _d /P ₀	ΔP/P ₀
N ₂	0,81	0,81	0,71	0,61	0,10
Ar	1,48	1,49	0,76	0,63	0,13
Kr	3,02	3,09	0,80	0,49	0,31

Tableau 5.1 - Valeurs des densités de différents gaz confinés dans une matrice de silicium poreux (porosité 51 %). La distribution de tailles de pore est montrée sur la figure 5.29. Pressions de condensation/évaporation et largeur de la boucle d'hystérésis associée à l'adsorption N₂, Ar, Kr dans une matrice de silicium poreux. Les valeurs ont été extraites

5.4 Irréversibilité du phénomène de condensation capillaire

des isothermes d'adsorption présentées sur la figure 5.31.

Enfin, on peut également envisager que la raideur de la branche de désorption provienne d'un "couplage" entre les pores. En effet, nos résultats montrent que la désorption ne semble pas être représentative de l'ensemble des tailles de pore de l'échantillon mais caractéristique de la taille moyenne i.e. de l'échantillon comme une seule entité. En d'autres termes, cette raideur de la branche serait une manifestation d'un couplage entre les pores. En effet, cette raideur de la branche de désorption semble indiquer que chaque pore ne se vide pas indépendamment des autres mais que ceux-ci sont "en interaction" et que la désorption d'un pore déclenche l'évaporation de ces voisins. Nous proposons dans la suite de ce paragraphe différentes hypothèses qui pourraient être à l'origine d'un tel couplage. Les quelques résultats expérimentaux que nous présentons ne constituent pas de véritables tests de ces hypothèses mais plutôt une étude préliminaire : ces différentes idées nécessitent bien entendu d'être testées plus en avant.

5.4.2.3 Effet du film adsorbé sur la surface externe

Nous avons commencé à tester une idée qui pourrait expliquer l'existence d'états métastables dont l'origine ne serait pas liées à la présence de constriction. A la fin du processus d'adsorption, les pores de l'échantillon sont remplis de la phase dense et l'ensemble de la surface externe est recouverte d'un film adsorbé qui connecte les pores. A $P < P_0$, ce film adsorbé, d'une épaisseur de plusieurs diamètres moléculaires, pourrait jouer un rôle important lors du processus de désorption en retardant le passage d'un ménisque concave le long de l'axe du pore (évaporation à l'équilibre thermodynamique) [8]. L'origine de l'irréversibilité proposée est qu'il pourrait exister deux états de l'interface gaz/liquide située au dessus d'un pore rempli : l'état stable correspondrait à la présence d'une concavité, l'état métastable correspondrait à une interface plane. La métastabilité du système (interface plane) serait due au coût d'énergie libre associée à l'augmentation de surface que représente la formation d'une concavité.

Afin de tester la validité d'une telle hypothèse, nous avons modifié par différents procédés la surface externe initiale (polie) d'une couche de silicium poreux et étudié les éventuels effets de ces altérations sur l'adsorption isotherme de gaz. La surface externe des couches poreuses a été attaquée chimiquement et mécaniquement. L'érosion chimique a été réalisée à l'aide d'une solution de soude, connue pour son pouvoir de dissolution des couches de silicium poreux. L'érosion mécanique a été effectuée par abrasion à l'aide de billes microniques (carbure de silicium). Une autre modification de la surface externe a consisté à recouvrir celle-ci d'un dépôt d'or. Les isothermes d'adsorption d'adsorption d'azote (77 K) obtenues pour les trois couches ainsi préparées sont comparées sur la figure 5.32 à l'isotherme d'adsorption de l'échantillon témoin. Par suite de l'attaque chimique ou mécanique, le volume poreux des échantillons a été diminué et nous avons donc, pour comparer les résultats, normalisées les isothermes d'adsorption au volume

poreux de chaque échantillon. Les isothermes d'adsorption correspondant à chacun des quatre échantillons sont identiques ; en particulier, nous observons la superposition des branches de désorption. Ce résultat indique que s'il existe un couplage entre les pores *via* le film adsorbé sur la surface externe alors celui-ci est indépendant de la nature chimique du substrat et de la texture de la surface externe. Dans le cas des érosions chimique et mécanique, nous n'avons aucun contrôle *a posteriori* de l'état final et du degré d'altération de la surface externe. En particulier, nous ne pouvons pas préciser l'étendue géométrique de ces attaques et il est possible que suffisamment de pores restent connectés par le film adsorbé à l'extérieur des pores.

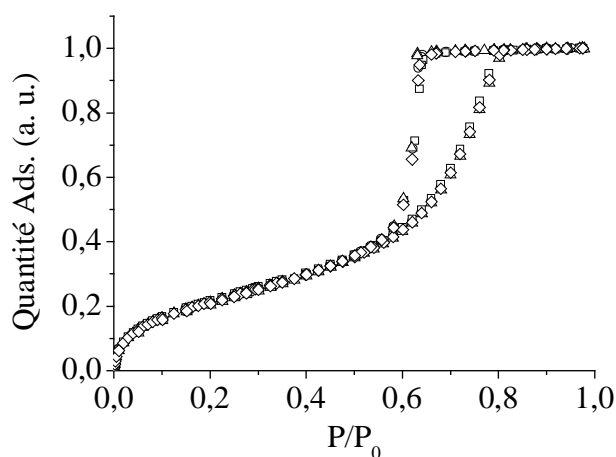


FIG. 5.32 – Isothermes d'adsorption N_2 (77 K) dans une couche de silicium mésoporeux de porosité 51 % : (\diamond) surface initiale, (\square) surface attaquée chimiquement, (\bullet) surface attaquée mécaniquement, (\triangle) surface recouverte d'un dépôt Au.

5.4 Irréversibilité du phénomène de condensation capillaire

Enfin, nous avons aussi étudié par simulation GCMC le rôle de la surface externe sur le phénomène de désorption : nous avons simulé l’adsorption/désorption d’argon (77 K) dans un pore ouvert à une seule extrémité et débouchant sur une surface externe plane. Nous avons présenté au chapitre 3 une coupe transversale du système considéré (figure 3.5). Le pore est de diamètre 6 *nm* et d’une longueur 5,3 *nm*. L’épaisseur de la paroi séparant le pore et son image dans la boîte voisine (due aux conditions périodiques aux limites) est d’environ 4,6 *nm*. Cette valeur est très proche de celle estimée à partir des clichés de microscopie électronique (~ 5 *nm*) dans le cas des pores du silicium poreux (chapitre 1, paragraphe 2).

La figure 5.33 présente une configuration obtenue pour ce pore au cours du processus de désorption à une pression de 0,5 P_0 . Nous avons vu au début de ce chapitre que l’adsorption dans ce pore est réversible. Ce résultat indique donc que le film adsorbé sur la surface externe ne joue pas un rôle important sur le mécanisme de désorption du fluide confiné. Enfin, les calculs de gaz sur réseau effectués par Rosinberg et Kierlik dans le cas d’un pore “fente” ouvert à une seule extrémité et débouchant sur une surface externe n’ont pas permis non plus de mettre en évidence l’existence d’états métastables lors du processus de désorption [60]. Ainsi, ces premières études semblent indiquer que ce n’est pas la couche adsorbée en surface qui est la cause de l’existence des états liquides métastables et de leur couplage.

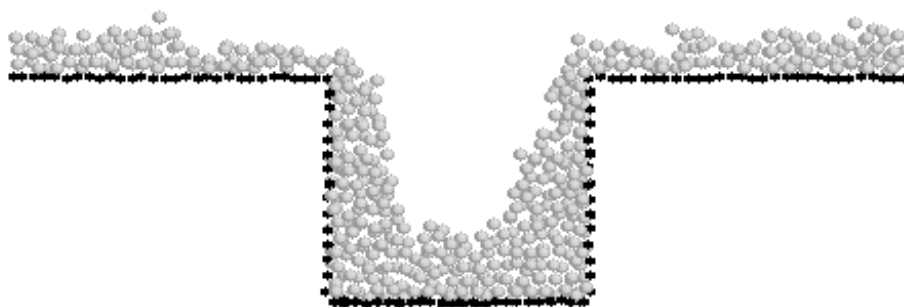


FIG. 5.33 – Configuration (coupe transversale) des atomes Ar adsorbés (77 K) à une pression 0,66 P_0 dans un pore ouvert à une extrémité (6,0 *nm*) débouchant sur une surface externe plane. Les sphères noires correspondent aux atomes d’hydrogène qui délimitent la surface, les sphères blanches sont les atomes Ar. Ce résultat a été obtenu en partant d’une configuration où le pore est totalement rempli et la surface externe recouverte d’un film d’au moins 5 couches d’atomes adsorbés.

5.4.2.4 Effet des contraintes sur les parois des pores

Une autre explication possible d'un couplage entre les pores d'un matériau poreux consiste à envisager l'effet des contraintes sur les parois des pores au cours des processus d'adsorption et de désorption de gaz. Dolino *et al.* ont étudié par diffraction de rayons X les contraintes induites par l'adsorption de pentane au sein de matrices de silicium poreux [61] [62]. Leurs mesures des variations du paramètre de maille $\Delta a/a$ en fonction de la pression du gaz sont reportées sur la figure 5.34. De manière intéressante, une boucle d'hystérésis de contraintes reliée à l'irréversibilité du phénomène de condensation capillaire est observée au cours du cycle adsorption/désorption. Les minima de variations du paramètre $\Delta a/a$ le long des branches d'adsorption et de désorption indiquent les pressions de condensation et d'évaporation du fluide au sein de l'échantillon poreux. Lorsqu'un pore se vide, on peut envisager que l'énergie libérée par la relaxation de ces contraintes déclenche l'évaporation du fluide confiné au sein des pores voisins [4]. Dans une telle hypothèse, ce sont les pores de plus grandes tailles qui se vident en premier et entraînent ainsi la désorption des plus petits. Cette dernière point permet, en particulier, d'expliquer qu'il n'y ait pas recouvrement des pressions de désorption observés pour les échantillons de différentes porosités alors que ceux-ci ont des tailles communes. En effet, nous voyons sur la figure 5.29 que les distributions de tailles de pore des échantillons de porosité 51 %, 70 % et 80 % ont des tailles maximales (plus grand pores) différentes.

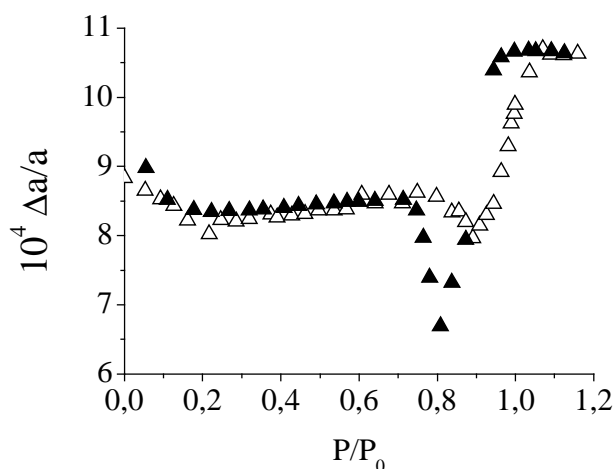


FIG. 5.34 – Variation du paramètre de maille $\Delta a/a$ d'une couche de silicium poreux (type P⁺, porosité 80 %) au cours de l'adsorption de pentane : (\triangle) adsorption, (\blacktriangle) désorption. D'après [62].

Une telle interprétation du processus de désorption, en termes d'effets des contraintes sur les parois, requiert bien entendu d'être appuyée par des estimations de l'énergie libérée qui sera ensuite comparée à l'énergie de cohésion du liquide confiné. Notons néanmoins que les variations relatives du paramètre de maille mesurées lors de la conden-

sation/évaporation de pentane sont excessivement faibles, de l'ordre du 10000^e.

En conclusion de ce chapitre nous résumons l'ensemble des résultats présentés. Enfin, nous discutons les différents points étudiés : la position sur l'axe des pressions des branches de condensation et l'origine des boucles d'hystérésis observées expérimentalement pour les échantillons de silicium poreux.

5.5 Discussion

Les différents résultats que nous avons obtenus au cours de ce chapitre concernent d'une part l'origine de l'irréversibilité du phénomène de condensation capillaire et l'étude des branches d'adsorption/condensation observées pour un milieu mésoporeux d'autre part. Nous rappelons ici l'ensemble des résultats :

- Une des principales motivations de l'étude que nous avons présentée était de tester la conjecture proposée par Cohan (1938) qui suggère que le phénomène de condensation capillaire soit réversible pour des pores ouverts à une seule extrémité et irréversible pour des pores ouverts aux deux extrémités. En accord avec le modèle de Cohan, les simulations Monte Carlo d'adsorption d'argon à 77 K montre que le phénomène de condensation capillaire dans un pore cylindrique ouvert à une seule extrémité est réversible. Nous avons effectué un test expérimental du modèle de Cohan en étudiant l'adsorption isotherme d'azote (77 K) dans des couches de silicium poreux présentant des pores non connectés ouverts à une ou aux deux extrémités. En contradiction avec le modèle de Cohan, des boucles d'hystérésis sont observés quelle que soit la configuration des pores. Dans le cas de la couche présentant des pores ouverts aux deux extrémités, la forme de la boucle d'hystérésis n'est pas expliquée par les modèles, tel que le modèle de Cohan ou CDP, supposant pour une assemblée de pores cylindriques indépendants que la désorption se produit à la pression d'équilibre thermodynamique. En effet, la boucle d'hystérésis attendue théoriquement est plutôt de forme plutôt symétrique alors que les boucles observées expérimentalement sont de forme dissymétrique ; la branche de désorption étant bien plus raide que la branche d'adsorption. L'observation pour les pores non interconnectés du silicium poreux d'une telle forme de boucle d'hystérésis est surprenante puisque nous avons indiqué que celle-ci (type H2 de la classification IUPAC [6]) est généralement admise comme la signature de la présence d'interconnections. L'irréversibilité de la condensation capillaire pour des pores ouverts à une extrémité et la présence d'une boucle d'hystérésis dissymétrique pour les pores ouverts aux deux extrémités constituent un premier résultat inattendu sur lequel nous nous sommes penchés.

- Un deuxième résultat intéressant, qui mettent en évidence les expériences d'adsorption au sein du silicium poreux, ont été initiées par une étude des positions sur l'axe des pressions des branches d'adsorption. Le fait que la branche d'adsorption obtenue pour la couche de silicium poreux (pores ouverts à une seule extrémité) soit située à une pression inférieure à celle de la membrane poreuse (pores ouverts aux deux extrémités) de silicium poreux est qualitativement décrit par le modèle de Cohan. Ces résultats expérimentaux semblent révéler deux scénarios de remplissage différents pour ces deux configurations de pores. Nous avons pu valider ce résultat à une échelle nanométrique en simulant l'adsorption d'argon (77 K) dans deux pores de même diamètre mais l'un ouvert à une extrémité et l'autre ouvert aux deux extrémités. Ces simulations montrent en effet que la pression de remplissage du pore ouvert à une seule extrémité est bien inférieure à la pression de condensation du pore ouvert aux deux extrémités. Nous avons également présenté dans ce chapitre une étude quantitative des pressions de condensation observées expérimentalement pour une membrane de silicium poreux. Ces pressions sont *a priori* anormalement basses puisque sont significativement inférieures à celles obtenues pour un échantillon MCM 41 dont les pores sont plus petits que ceux du silicium poreux. Ce résultat montre que la forme irrégulière des pores du silicium poreux joue un rôle fondamental dans le mécanisme de condensation du pore. Afin de comprendre l'origine de ce résultat, nous avons déterminé l'isotherme d'adsorption attendue théoriquement pour l'échantillon de silicium poreux. Nous avons adopté pour cela deux approches différentes : (i) Le modèle CDP appliqué à la distribution de tailles correspondant aux diamètres équivalents des pores du silicium poreux et (ii) la loi de Kelvin modifiée à l'aide d'une fonction $t(P)$ permettant de reproduire les quantités adsorbées avant condensation. En supposant que la forme de l'interface gaz/adsorbat adopte, avant condensation, une forme cylindrique, ce choix de $t(P)$ assure que l'on décrit correctement le rayon de courbure du ménisque. Aucune de ces démarches n'a permis de décrire correctement les pressions de condensation observées expérimentalement. Ce résultat, qui montre que les pores du silicium poreux ne peuvent pas être décrits comme une assemblée de pores cylindriques réguliers et indépendants, et semblerait en particulier indiquer que l'interface gaz/adsorbat n'est pas cylindrique au moment de la condensation. Or, les simulations effectuées pour tester l'effet de la forme du pore indique de manière claire que la géométrie de l'interface gaz/adsorbat est bien de forme symétrique à la pression de condensation du fluide. Seules les simulations pour un pore ellipsoïdal de petites dimensions et de dissymétrie importante, montre qu'il y a un abaissement conséquent de la pression de condensation par rapport à celle d'un pore cylindrique d'une section équivalente. Il semble que pour ce pore, éloignée d'une géométrie cylindrique, ce soit la petite dimension qui pilote le mécanisme de condensation. En revanche, les simulations effectuées pour le pore ellipsoïdal de dissymétrie identique (0,7) à celle que nous avons observée pour les pores du silicium poreux ne mettent pas en évidence d'effet important sur la pression de condensation du fluide.

5.5 Discussion

A partir des différents résultats que nous venons de rappeler, nous proposons différentes interprétations possibles permettant d'en rendre compte. Ces raisonnements reposent sur la présence (1) ou non (2) de constriction au sein des pores du silicium poreux. Chaque hypothèse permet de rendre compte d'un certain nombre de faits expérimentaux mais laissent d'autres résultats inexpliqués. Nous envisageons dans la suite de cette discussion les deux situations.

1 - Nous considérons, dans un premier temps, la possibilité que les échantillons de silicium poreux présentent des pores d'une section rendue non uniforme par la présence de constriction. La présence de constriction, via l'effet de "pore blocking", permet d'expliquer l'irréversibilité du phénomène de condensation. En particulier, cette interprétation permettrait d'expliquer l'observation inattendue d'une boucle d'hysteresis dans le cas des pores ouverts à une seule extrémité. Nous avons vu que cette interprétation impose qu'il s'agisse d'effets de pore blocking avec nucléation d'une bulle de gaz (pour expliquer les résultats obtenus avec différents gaz). Dans cette étude, nous avons également montré, en préparant des échantillons présentant différentes distributions de tailles de pore, que la désorption dans le silicium poreux est un phénomène qui n'est pas représentatif de chaque taille de pore, mais de l'ensemble de la distribution comme une seule entité. En effet, nous avons observé que la branche de désorption est trop raide pour rendre compte de la largeur de la distribution de tailles de pore, mais que la pression de désorption reste néanmoins dépendante de la taille moyenne, puisqu'elle est déplacée lorsque nous considérons un autre échantillon (autre distribution de tailles de pore). Nous concluons que la seule façon d'expliquer nos résultats en termes d'effets de "pore blocking" consiste à envisager que la distribution de tailles de pore telle que vue par la microscopie électronique corresponde en fait à la dispersion de tailles d'un seul pore le long de son axe (due aux inhomogénéités des parois). Notons, que si cette hypothèse ne peut pas être en toute rigueur exclue, nous n'avons pas pu mettre en évidence par analyse des clichés de microscopie, une telle propriété du silicium poreux. De plus, il nous faut envisager que chaque pore présente suffisamment de constriction pour expliquer l'observation d'un plateau avant le processus de désorption, et que celles situées à proximité de l'embouchure des pores soient les plus resserrées. Nous avons pu estimer que les pores doivent présenter des constriction espacées d'une distance de l'ordre 200 Å.

Concernant les pressions de condensation, nous avons vu que la présence de constriction permet *a priori* d'expliquer les positions "anormalement" basses des branches d'adsorption expérimentales. En revanche, nous avons vu que la présence d'étranglements ne peut expliquer le décalage entre les branches d'adsorption selon que les pores sont ouverts à une ou aux deux extrémités. Si nous voulons expliquer ces deux résultats, il nous faut alors envisager que les deux échantillons présentent des constriction et que les couche et membrane de silicium poreux sont différentes. En particulier, il faudrait que l'électropolissage permettant d'obtenir la membrane poreuse ait atténué les constriction qui seraient présentes initialement au sein de la couche poreuse. Un argument contre cette hypothèse est que les deux échantillons (couche et membrane) possèdent des volumes spécifiques égaux (à 1 % près). En revanche, deux arguments semblent conforter l'idée

selon laquelle ces matériaux sont différents :

a) Les boucles d'hysteresis obtenues pour la couche et la membrane de silicium poreux montrent que la branche de désorption pour les pores ouverts est située à une pression légèrement supérieure à celle pour les pores ouverts à une seule extrémité. Dans l'éventualité que la dissymétrie des boucles d'hysteresis relève d'un effet des constriction, ce décalage est qualitativement en accord avec l'hypothèse que les pores ouverts aux deux extrémités possèdent des constriction amoindries par rapport à celles de la couche poreuse.

b) La quantité adsorbée avant condensation dans les deux échantillons est différentes : elle est légèrement plus grande dans le cas des pores ouverts à une seule extrémité. Ceci semble indiquer que la surface d'adsorption est plus importante conformément à l'idée d'une rugosité plus grande (constriction plus marquées). Pour des échantillons identiques ayant des pores suffisamment longs comme ceux du silicium poreux ($20\ \mu\text{m}$), nous ne devrions pas *a priori* observer un tel écart.

Nous venons de présenter une interprétation possible de nos résultats expérimentaux qui repose sur la présence de constriction et sur l'hypothèse que les membrane et couche de silicium poreux sont différentes.

2 - Nous envisageons maintenant le cas où les pores du silicium poreux ne présentent de constriction. Plus exactement, nous considérons des constriction suffisamment faibles pour qu'elles n'affectent pas les processus d'adsorption et de désorption. En particulier, rappelons que l'observation de branches d'adsorption distinctes selon que les pores sont ouverts à une ou aux deux extrémités ne s'oppose pas à la présence d'étranglements. En effet, ce résultat semble uniquement indiquer que le remplissage des pores ouverts à une seule extrémité s'effectue du pore jusqu'à leur embouchure sans formation de ponts liquides entre les parois au niveau d'éventuels étranglements [51]. En fait, ceci montre *a priori* que s'il existe des constriction au sein du silicium poreux, elles sont de faible amplitude et n'affectent pas le remplissage des pores. Ce résultat n'est donc pas incompatible avec la présence de constriction au sein des pores. Ainsi, il ne semble pas impossible que ces éventuels étranglements introduisent des effets de "pore blocking" au cours du processus de désorption et conduisent à l'observation de boucles d'hystérésis de type H2 pour le silicium poreux. Cette interprétation semble néanmoins délicate car il est difficile d'envisager que les constriction auraient un effet si important sur le mécanisme de désorption sans modifier le phénomène de condensation. De plus, nous venons de rappeler que la seule façon d'expliquer les résultats obtenus pour des échantillons de différentes porosités consiste à envisager que la distribution de tailles de pore, extraite de la microscopie électronique soit la distribution d'un pore unique (chaque pore possède l'ensemble des tailles présentées sur la distribution). Or, cette hypothèse n'a pas pu être démontrée dans le cadre de notre travail d'analyse d'image. Dans une telle situation, il nous faut alors considérer que l'importante raideur de la branche de désorption relève d'un autre effet que celui lié à la présence d'étranglements. Nous avons mentionné que le film adsorbé sur la surface externe de l'échantillon pourrait jouer un rôle important en retardant le

5.5 Discussion

passage d'un ménisque hémisphérique au sein des pores (qui correspond à l'évaporation du fluide à la pression d'équilibre thermodynamique). Or, nous avons *a priori* montré, expérimentalement et par simulation, que cette hypothèse ne semble pas valide. Enfin, nous avons proposé qu'il puisse exister un couplage entre les pores *via* les contraintes imposées aux parois lors de l'adsorption de gaz et en particulier de la relaxation de celles-ci lors de l'étape de désorption.

En envisageant que les membrane et couche de silicium poreux sont identiques, nous avons vu que la présence d'étranglements ne peut pas expliquer à la fois les pressions de condensation aussi basses pour les pores du silicium poreux et le décalage des branches d'adsorption selon que les pores sont ouverts à une ou aux deux extrémités. Dans une telle hypothèse, l'observation de branches d'adsorption anormalement basses en pression pour le silicium poreux reste donc inexpliquée. Du point de vue expérimental, la difficulté de tester l'équation de Kelvin modifiée provient de ce que le paramètre pertinent de cette équation n'est pas le rayon du pore R_0 mais le rayon du pore diminué de l'épaisseur du film adsorbé $R_0 - t(P)$. Or, la fonction $t(P)$ n'est pas accessible expérimentalement à des pressions proches de la pression de condensation du fluide. Cet obstacle est lié à la difficulté de distinguer clairement sur les isothermes d'adsorption la limite entre domaine de physisorption et domaine de condensation capillaire. Le désordre introduit par la dispersion en tailles de pore des échantillons expérimentaux (désordre de type morphologique) conduit en effet à une branche d'adsorption/condensation non verticale. Ainsi, deux raisons pourraient *a priori* expliquer que l'équation de Kelvin modifiée ne reproduise pas les pressions de condensation observées expérimentalement pour de si grands pores tels que ceux du silicium poreux :

1. l'équation de Kelvin n'est pas valable pour de grands mésopores, et ce, malgré l'utilisation d'une fonction $t(P)$ permettant de décrire correctement le rayon de courbure de l'interface gaz/adsorbat à la pression de condensation.
2. l'équation de Kelvin est valable pour de grands mésopores mais l'utilisation d'une fonction $t(P)$ erronée ne permet pas de prédire correctement les pressions de condensation expérimentales.

La première hypothèse est en contradiction avec de nombreuses études théoriques. En effet, nous avons mentionné au cours de ce chapitre que des calculs de fonctionnelle de densité et de gaz sur réseau indiquent qu'il y a accord entre les pressions de condensation prédites théoriquement et l'équation de Kelvin pour des pores d'un diamètre supérieur à 8 nm environ. Or, dans ces théories, l'épaisseur du film adsorbé $t(P)$ est une fonction parfaitement connue. Ceci ne montre cependant pas que l'équation de Kelvin décrit correctement les résultats expérimentaux.

La deuxième hypothèse qui permettrait d'expliquer un désaccord entre l'équation de Kelvin modifiée et les expériences consiste alors à envisager que la fonction $t(P)$ intro-

duite dans l'équation est erronée. En particulier, nous avons indiqué que le désordre morphologique peut conduire à un effet d'augmentation brutale de l'épaisseur du film adsorbé à l'approche de la condensation du fluide. Or, une façon d'abaisser les pressions de condensation décrites par l'équation de Kelvin modifiée consiste à introduire une fonction $t(P)$ présentant une telle divergence. Cette idée impose notamment de considérer que la partie basse de la branche de condensation observée expérimentalement corresponde à cet effet d'accélération de l'épaisseur du film adsorbé. Un test expérimental de cette hypothèse consiste donc à étudier la réversibilité des courbes de balayage initiées le long de la branche d'adsorption. Dans le cas du silicium poreux, ce test ne serait cependant pas pertinent. En effet, la dispersion en tailles de pore des échantillons induit que cette branche de la boucle d'hystérésis correspond, quasiment dès son démarrage, à la condensation des pores les plus petits. Ainsi, les courbes de balayage devraient être *a priori* irréversibles quel que soit leur point initial sur la branche d'adsorption. Cette supposition d'un t-plot présentant un comportement divergent constitue une voie de recherche pour tenter de comprendre l'origine du désaccord important dans le cas du silicium poreux entre pressions de condensation théoriques et expérimentales. Enfin, notons que quel que soit l'origine de ce désaccord, si nous ne considérons pas d'effet des constriction, il reste à élucider pourquoi la pression de condensation dans les pores du silicium poreux est inférieure à celle obtenue pour les pores MCM 41 alors que ces derniers sont de diamètre inférieur à la dimension moyenne des pores de la couche de silicium poreux.

Bibliographie

- [1] L. H. Cohan, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 433 (1938).
- [2] U. Marini Bettolo Marconi et F. Van Swol, *Phys. Rev. A*, **39**, 4109 (1989).
- [3] M. W. Maddox et K. E. Gubbins, *Langmuir*, **11**, 3988 (1995).
- [4] B. Coasne, A. Grosman, N. Dupont-Pavlovsky, C. Ortega et M. Simon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1196 (2001).
- [5] A. Grosman et C. Ortega, “*Structural and Optical Properties of Porous Silicon Nanostructures*”, G. Amato, C. Delerue et H. J. Von Bardeleben (Eds.), Gordon and Breach, New York, ch. 13, p. 375 (1997).
- [6] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, P. A. Pierotti, J. Rouquerol et T. Siemieniewska *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
- [7] J. H. de Boer, *The Structure and Properties of Porous Materials*, Ed. D. H. Everett et F. S. Stone, Butterworths, Londres, p. 68 (1958).
- [8] B. Coasne, A. Grosman, C. Ortega et M. Simon, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 256102 (2002).
- [9] E. Collart, *Physisorption de gaz dans des matériaux mésoporeux*, Rapport de stage - DEA de Sciences des Matériaux - sous la direction de Annie Grosman et Camille Ortega (2002).
- [10] P. C. Ball et R. Evans, *Langmuir*, **5**, 714 (1989).
- [11] B. Coasne, A. Grosman, N. Dupont-Pavlovsky, C. Ortega et M. Simon, *Mat. Res. Soc. Proc.*, Vol. **651** (2001).
- [12] D. H. Everett, *The Solid-Gas Interface*, Ed. E. A. Flood, Dekker, New York, Vol. **2**, Chap. 36, pp. 1055-1113 (1967).
- [13] G. S. Heffelfinger, F. Van Swol et K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.*, **89**, 5202 (1988).
- [14] P. I. Ravikovitch, G. L. Haller et A. V. Neimark, *Adv. Coll. Interface Sci.*, **76-77**, 203 (1998).
- [15] G. A. Darbellay et J. M. Yeomans, *J. Phys. A : Math. Gen.*, **2S**, 4275 (1992).
- [16] L. Sarkisov et P. A. Monson, *Langmuir*, **17**, 7600 (2001).
- [17] L. D. Gelb, *Mol. Phys.*, **100**, 2049 (2002).
- [18] B. K. Peterson et K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **62**, 215 (1987).
- [19] R. Evans et U. Marini Bettolo Marconi, *Phys. Rev. A*, **32**, 3817 (1985).

- [20] R. Evans, U. Marini Bettolo Marconi et P. Tarazona, *J. Chem. Phys.*, **84** (4), 2376 (1986).
- [21] A. Papadopolou, F. Van Swol et U. Marini Bettolo Marconi, *J. Chem. Phys.*, **97**, 6942 (1992).
- [22] M. Kruk, M. Jaroniec et A. Sayari, *Langmuir*, **13**, 6267 (1997).
- [23] C. M. Lastoskie, K. E. Gubbins et N. Quirke, *J. Phys. Chem. B*, **97**, 4786 (1993).
- [24] C. M. Lastoskie, K. E. Gubbins et N. Quirke, *Langmuir*, **9**, 2693 (1993).
- [25] C. M. Lastoskie, N. Quirke et K. E. Gubbins, *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Surfaces (Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 104)*, Ed. W. Rudzinski, W. A. Steele et G. Zgrablich, Amsterdam : Elsevier, pp. 745-775 (1997).
- [26] J. P. R. B. Walton et N. Quirke, *Mol. Simul.*, **2**, 361 (1989).
- [27] R. Evans, U. Marini Bettolo Marconi et P. Tarazona, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **82** (4), 1763 (1986).
- [28] R. Evans, *J. Phys. : Condens. Matter*, **2** (4), 8989 (1990).
- [29] L. D. Gelb et K. E. Gubbins, *Langmuir*, **15** (4), 305 (1999).
- [30] L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan et M. Sliwinska-Bartkowiak, *Rep. Prog. Phys.*, **62**, 1573 (1999).
- [31] M. Kruk et M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, **12**, 222 (2000).
- [32] M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo et C. H. Ko, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 292 (2000).
- [33] R. J-M. Pellenq et R. P. O. Denoyel in *Fundamentals of Adsorption 7*, Eds. K. Kaneko, H. Kanoh et Y. Hanzawa, IK International Pub., p 352 (2002).
- [34] P. Llewellyn, communication privée (2002).
- [35] C. Chmiel, K. Karykowski, A. Patrykiewicz, W. Rzyso et S. Sokolowski, *Mol. Phys.* **81**, 691 (1994).
- [36] R. J-M. Pellenq, B. Rousseau et P. E. Levitz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1207 (2001).
- [37] M. Kruk et M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4732 (2002).
- [38] A. J. Brown, Thesis, University of Bristol (1963).
- [39] R. J.M. Pellenq et P. Levitz, *Mol. Phys.*, **100**, 2059 (2002).
- [40] E. Kierlik, M. L. Rosinberg, G. Tarjus et P. Viot, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1201 (2001).
- [41] E. Kierlik, P. A. Monson, M. L. Rosinberg, L. Sarkisov et G. Tarjus, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 055701 (2001).
- [42] E. Kierlik, M. L. Rosinberg, G. Tarjus, arXiv : cond-mat/0206108 (2002).
E. Kierlik, P. A. Monson, M. L. Rosinberg, et G. Tarjus, arXiv : cond-mat/0205663 (2002).

- [43] D. H. Everett et W. I. Whitton, *Proc. R. Soc. Lond.*, A **320**, 91 (1955).
- [44] G. Mason, *J. Colloid Interface Sci.*, **88**, 36 (1982).
- [45] G. Mason, *Proc. R. Soc. Lond.*, A **415**, 453 (1988).
- [46] G. P. Androutsopoulos et C. E. Salmas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 3747 (2000). G. P. Androutsopoulos et C. E. Salmas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 3764 (2000).
- [47] A. Vishnyakov, P. G. Debenedetti et A. V. Neimark *Phys. Rev. E*, **62**, 538 (2000).
- [48] F. Celestini, *Physica Letters A*, **228**, 84 (1997).
- [49] A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch et A. Vishnyakov, *Phys. Rev. E*, **62**, R1493 (2000).
- [50] P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov et A. V. Neimark *Phys. Rev. E*, **64**, 011602 (2001).
- [51] A. Grosman et C. Ortega (en préparation).
- [52] E. O. Kraemer, *Treatise on Physical Chemistry*,
- [53] J. W. McBain, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 699 (1935).
- [54] D. H. Everett, *The Structure and Properties of Porous Materials*, Ed. D. H. Everett et F. S. Stone, Butterworths, Londres, p. 116 (1958).
- [55] G. Mason, *Proc. R. Soc. Lond.*, A **390**, 47 (1983).
- [56] K. Morishige et M. Shikimi, *J. Chem. Phys.*, **108**, 7821 (1998).
- [57] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. Fredrickson, B. Chmelka et G. D. Stucky *Science*, **279**, 548 (1998).
- [58] D. Morineau, Y. Xia et C. Alba-Simionesco, soumis à *J. Chem. Phys.*.
- [59] M. Thommes, R. Köhn et M. Fröba, *Applied Surface Science*, **7843**, 1 (2001).
- [60] M.L. Rosinberg, E. Kierlik, communication privée (2002).
- [61] G. Dolino et D. Bellet *Thin Solid Films*, **255**, 132 (1995).
- [62] G. Dolino, D. Bellet et C. Faivre, *Phys. Rev. B*, **54**, 17919 (1996).

Conclusion

L'objectif de cette thèse a été d'étudier les phénomènes d'adsorption et de condensation/évaporation d'un fluide confiné dans les pores mésoscopiques du silicium poreux. Ce matériau constitue un milieu mésoporeux intéressant pour plusieurs raisons. Une vue de la surface externe montre une distribution de pores en forme de "nid d'abeilles". Ces pores, de morphologie tubulaire, sont tous perpendiculaires à la surface du substrat. Les pores sont séparés les uns des autres par des parois de silicium qui restent monocristallines. Nous avons pu montrer expérimentalement que les pores ne sont pas interconnectés. La porosité, l'épaisseur et donc le volume poreux des couches poreuses sont déterminés avec une bonne précision par des mesures gravimétriques. Les pores dont les sections sont de forme polygonale sont tous de même longueur et l'on peut faire varier cette longueur de quelques microns à quelques centaines de microns. De plus, un traitement numérique des clichés de microscopie électronique en vue de plan permet d'estimer la distribution de tailles de pores du matériau. Par exemple, un échantillon de porosité 51 % présente des pores d'un diamètre moyen autour de 13 *nm* et une dispersion en tailles de pore de l'ordre de ± 6 *nm*. Enfin, un des intérêts fondamentaux du silicium poreux est qu'on peut séparer la couche poreuse de son substrat de silicium compact pour former une membrane : il est ainsi possible, et ce pour la première fois, d'étudier l'adsorption isotherme de gaz dans un même matériau présentant des pores ouverts soit à une extrémité (couche supportée par le substrat) soit ouverts aux deux extrémités (couche séparée de son substrat : membrane). Nous nous sommes également intéressés à un certain nombre de matériaux mésoporeux modèles couramment utilisés dans l'étude fondamentale des phénomènes de condensation capillaire : les oxydes céramiques MCM 41 et SBA-15 qui présentent un arrangement ordonné de pores de même taille et de géométrie quasi-cylindrique. La description des milieux poreux considérés dans ce travail fait l'objet du premier chapitre de ce manuscrit.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté un ensemble cohérent de modèles permettant de décrire les phénomènes d'adsorption et de condensation capillaire dans un mésopore. Nous nous sommes attachés à montrer les liens qui peuvent exister entre ces deux phénomènes. Nous avons présenté l'évolution des idées concernant l'adsorption et la condensation capillaire à travers différents modèles phénoménologiques (Cohan, Saam et Cole, CDP). En particulier, nous avons souligné le rôle du film adsorbé sur les pressions de condensation/évaporation du fluide confiné. Nous avons aussi introduit le principe des théories microscopiques (fonctionnelle de densité et gaz sur réseau) et présenté les résultats essentiels obtenus par ces méthodes. Enfin, nous avons dérivé de ces modèles les principales méthodes de caractérisation des solides poreux par adsorption de gaz.

Entre théorie et expérience, les simulations moléculaires constituent une troisième voie d'étude des phénomènes d'adsorption et de condensation de gaz dans un matériau mésoporeux. Après avoir brièvement présenté les principes fondamentaux de la mécanique statistique sur lesquels reposent les simulations Monte Carlo, nous avons introduit au chapitre 3, l'algorithme de Metropolis dans l'ensemble grand canonique (GCMC). Cet ensemble statistique est l'ensemble adapté à la description des phénomènes d'adsorption et de condensation capillaire dans un mésopore.

Nous avons montré au cours du chapitre 4 par une étude de simulation GCMC de la physisorption d'argon à 77 K dans des pores cylindriques de silice que le confinement n'avait pas d'effet pour des pores d'un diamètre supérieur à une dizaine de diamètres moléculaires. Ce résultat est conforté par les données expérimentales sur des MCM 41 issues de la littérature et par des calculs de l'évolution de l'épaisseur du film adsorbé, en fonction du confinement, à l'aide du modèle phénoménologique CDP. Une étude plus large de l'influence de la morphologie du pore et de l'état de surface (rugosité) sur le phénomène de physisorption a été entreprise par simulation Monte Carlo. Elle montre que les défauts microscopiques à l'échelle de la surface ou morphologique (pore ellipsoïdal, pore avec constriction) engendre une épaisseur de film adsorbé plus importante que pour des pores cylindriques réguliers d'une taille équivalente. Le silicium poreux, du fait de la taille importante et de la faible dissymétrie de ces pores, n'apparaît donc pas être affecté par ces effets. Nous avons également montré que l'utilisation de la loi FHH pour modéliser l'évolution du film adsorbé en fonction de la pression de gaz, pouvait être utilisée en intégrant la dépendance de son exposant caractéristique avec la taille du pore. Enfin, nous avons testé la validité du modèle BET pour la mesure d'une surface spécifique en utilisant les données de simulation pour l'argon à 77 K. Il apparaît que cette méthode de caractérisation des milieux poreux surestime systématiquement la surface géométrique des échantillons envisagés (pores cylindriques lisses, pore cylindrique rugueux, pore hexagonal, pore ellipsoïdal).

Dans le chapitre 5, nous avons entrepris de tester la conjecture proposée par Cohan (1938) qui suggère que le phénomène de condensation capillaire soit réversible pour des pores ouverts à une seule extrémité et irréversible pour des pores ouverts aux deux extrémités. En accord avec le modèle de Cohan, les simulations Monte Carlo d'adsorption d'argon à 77 K montre que le phénomène de condensation capillaire dans un pore cylindrique ouvert à une seule extrémité et débouchant sur une surface externe est parfaitement réversible. Nous avons aussi effectué un test expérimental du modèle de Cohan en étudiant l'adsorption isotherme d'azote à 77 K dans des couches de silicium poreux présentant des pores non connectés ouverts à une ou aux deux extrémités. En contradiction avec la conjecture de Cohan, des boucles d'hystérésis sont observés quelle que soit la configuration des pores. D'autre part, la forme des boucles d'hystérésis expérimentales (type H2) n'est pas attendue dans le cadre des modèles décrivant la condensation et l'évaporation capillaire dans une assemblée de pores indépendants. Enfin, nous avons également présenté une étude quantitative des pressions de condensation observées expérimentalement pour

une membrane de silicium poreux (pores ouverts aux deux extrémités). Ces pressions sont *a priori* anormalement basses puisque sont significativement inférieures à celles obtenues pour un échantillon MCM 41 dont les pores sont plus petits que ceux du silicium poreux. Ce résultat montre que la forme irrégulière des pores du silicium poreux joue un rôle fondamental dans le mécanisme de condensation du pore. Afin de comprendre l'origine de ce résultat, nous avons déterminé l'isotherme d'adsorption attendue théoriquement pour l'échantillon de silicium poreux. Nous avons adopté pour cela deux approches différentes :

1. Le modèle CDP appliqué à la distribution de tailles correspondant aux diamètres équivalents des pores du silicium poreux.
2. La loi de Kelvin modifiée à l'aide d'une fonction $t(P)$ permettant de reproduire les quantités adsorbées avant condensation. En supposant que la forme de l'interface gaz/liquide adopte, avant condensation, une forme cylindrique, ce choix de $t(P)$ assure que l'on décrive correctement le rayon de courbure du ménisque.

Aucune de ces stratégies n'a permis de décrire correctement les pressions de condensation observées expérimentalement. Ce résultat, qui montre que les pores du silicium poreux ne peuvent pas être décrits comme une assemblée de pores cylindriques réguliers, semblerait en particulier indiquer que l'interface gaz/adsorbat n'est pas cylindrique. Or, les simulations effectuées pour tester l'effet de la forme du pore, indique de manière claire que la géométrie de l'interface gaz/adsorbat est bien de forme symétrique à la pression de condensation du fluide. Seules les simulations pour un pore ellipsoïdal de petites dimensions et de dissymétrie très importante, montre qu'il y a un abaissement conséquent de la pression de condensation par rapport à celle du pore cylindrique d'une section équivalente. Il semble que pour ce système, éloigné de la géométrie cylindrique, ce soit la petite dimension qui pilote le mécanisme de condensation. En revanche, les simulations effectuées pour un pore ellipsoïdal de dissymétrie faible, identique à celle que nous avons observée pour les pores du silicium poreux (0,7), ne mettent pas en évidence d'effet important sur la pression de condensation du fluide.

Une autre façon d'expliquer un abaissement important de la pression de condensation consiste à envisager un autre défaut morphologique : des constriction au sein du pore. Nous avons montré que la présence d'une constriction modifie fondamentalement le mécanisme d'adsorption/condensation dans un mésopore. En particulier, nos résultats indiquent que l'introduction d'un tel désordre morphologique a un effet important sur la raideur de la branche d'adsorption dont l'allure est alors proche de celle observée lorsqu'on considère un désordre poral topologique (réseau de pores interconnectés). Nos simulations montrent que le mécanisme de condensation dans des pores avec constriction suffisamment longs devrait être identique que le pore soit ouvert à une ou aux deux extrémités. Ainsi, même si l'on envisage la présence de constriction au sein du silicium poreux, celles-ci ne peuvent donc pas *a priori* expliquer à la fois un abaissement de la pression de condensation et le décalage entre les branches d'adsorption observés expérimentalement

pour la couche (pores ouverts à une extrémité) et la membrane (pores ouverts aux deux extrémités). Si on admet la présence de constriction au sein des pores et que celles-ci jouent un rôle sur le processus d'adsorption, alors il nous faut considérer que la membrane et la couche poreuses sont morphologiquement différentes. En particulier, il nous faut envisager que les pores ouverts à une extrémité présente une morphologie moins étranglée que les pores ouverts à une seule extrémité. En effet, cette dernière condition est nécessaire *a priori* pour expliquer que la pression de condensation pour la membrane soit supérieure à celle observée pour la couche poreuse.

Le chapitre 5 a également été consacré à une étude de l'irréversibilité du phénomène de condensation capillaire et, notamment, de la forme des boucles d'hystérésis. Les boucles d'hystérésis obtenues pour les échantillons de silicium poreux sont de forme dissymétrique (type H2). Dans le cas des pores ouverts aux deux extrémités (pour lesquels est attendue une boucle d'hystérésis), une telle dissymétrie de boucle n'est pas prédite par les modèles décrivant le phénomène de condensation dans une assemblée de pores cylindriques indépendants. Les pores du silicium poreux étant non connectés, nous avons indiqué que la raideur de la branche de désorption ne relève pas d'effets de "pore blocking" entre pores. Si nous voulons expliquer la présence d'une boucle d'hystérésis de type H2 pour le silicium poreux par la présence de constriction au sein des pores, nous avons vu qu'il nous faut envisager que chaque pore possède le même étranglement. Dans une telle hypothèse, la distribution de tailles de pore extraite de la microscopie électronique devrait correspondre à la dispersion en tailles d'un pore unique le long de son axe (due aux inhomogénéités des parois). Nos analyses d'image de microscopie électronique n'ont pas pu mettre en évidence une telle propriété. Nous avons également considéré que la dissymétrie de la boucle d'hystérésis (raideur de la branche de désorption), observée pour le silicium poreux, relève d'effets autres que ceux liés à d'éventuelles constriction. Nous avons alors proposé différentes possibilités de couplage entre les pores qui pourraient expliquer les résultats expérimentaux : film adsorbé sur la surface externe de l'échantillon, relaxation de contraintes lors du processus d'évaporation. Nous avons montré que le film adsorbé sur la surface externe de l'échantillon ne permettait pas de coupler les pores entre eux.

Plusieurs points développés dans cette thèse mériteraient une étude plus approfondie. Du point de vue expérimental, il sera intéressant d'étudier la section des pores du silicium poreux à partir de moulages (carbone, platine) de la matrice poreuse. Concernant les expériences de condensation de vapeur, il sera très intéressant d'étudier ce phénomène dans une membrane dont les pores auront été préalablement obstrués par une couche d'aluminium déposée sur l'une des surfaces externes de l'échantillon. Cette expérience permettra de s'affranchir définitivement des éventuelles altérations dûs au processus de fabrication de la membrane poreuse. En effet, si les couche et membrane de silicium poreux présentent des pores identiques, alors l'isotherme d'adsorption pour une membrane dont les pores auront été rebouchés doit être identique à celle obtenue pour la couche poreuse. D'un point de vue numérique, les conclusions issues de la simulation d'un système présentant une constriction sont générales et concernent l'ensemble des milieux poreux.

Nous avons montré dans ce manuscrit que le désordre morphologique des milieux poreux modifiait considérablement les mécanismes d'adsorption et de condensation. Il reste à réaliser une étude thermodynamique complète de l'adsorption/condensation dans des pores présentant des défauts morphologiques étendus (pore infini avec constriction, pore ouvert à une ou aux deux extrémités avec constriction et débouchant sur une surface externe, ...) afin de tester, par exemple, les conditions d'existence de ponts capillaires au niveau des étranglements.

Résumé. Ce travail est une étude de l'adsorption/condensation de gaz simples (Ar, Kr, N₂) dans le silicium mésoporeux (Si-p). Nous montrons par microscopie électronique en transmission et analyse par faisceau d'ions que ce matériau présente des nanopores tubulaires, de section polygonale et dissymétrique (désordre morphologique) non connectés (pas de désordre topologique). Ces propriétés placent le Si-p entre les nanopores réguliers MCM41 et les verres mésoporeux (Vycor). La taille moyenne et la longueur des pores du Si-p est contrôlée par les paramètres de la synthèse électrochimique. L'invasion du Si-p par une vapeur met en évidence le phénomène de condensation capillaire ainsi que son irréversibilité (hystérésis) dans la courbe isotherme d'adsorption. Les pressions de condensation expérimentales sont, pour la taille des pores du Si-p (10-40 nm), plus basses que celles prédites théoriquement pour des pores cylindriques. Nous avons réalisé des simulations Monte Carlo pour étudier à l'échelle moléculaire l'adsorption/condensation d'Ar à 77 K dans des pores de différentes géométries et formes. La présence d'une constriction (défaut morphologique étendu) modifie fondamentalement le mécanisme de remplissage du pore et abaisse fortement la pression de condensation. En préparant des substrats Si-p avec des pores ouverts à une ou aux deux extrémités, nous montrons que les cycles d'adsorption sont irréversibles dans chaque cas. Ce résultat est en contradiction avec la conjecture de Cohan prévoyant la réversibilité dans le cas des pores ouverts à une extrémité et que nous validons par simulation. De plus, la dissymétrie de la boucle d'hystérésis expérimentale n'est pas attendue pour un ensemble de mésopores non-connectés. Nos résultats obtenus pour différents gaz et tailles de pore semblent indiquer que cette dissymétrie n'est pas due à la présence d'éventuelles constriction. Nous proposons alors qu'il puisse exister un couplage entre pores lors de la désorption.

Abstract. This work is a study of adsorption/condensation of simple fluids (Ar, Kr, N₂) in mesoporous silicon (p-Si). We show by means of transmission electronic microscopy and ion beam analysis that this material presents tubular nanopores, polygonal and asymmetrical-shaped (morphological disorder), and unconnected (no topological disorder). These properties place p-Si in between regular nanopores MCM41 and porous glasses (Vycor). The mean size and the length of p-Si pores are controlled by the parameters of the electrochemical synthesis. The invasion of p-Si by a vapor show the capillary condensation phenomenon and its irreversibility (hysteresis) on the adsorption isotherm curve. Experimental condensation pressures are, for the size of p-Si pores (10-40 nm), lower than that theoretically expected for cylindrical pores. We have performed Monte Carlo simulations in order to study argon adsorption/condensation at 77 K in pores of various sizes and shapes. The presence of a constriction (extended morphological defect) fundamentally modifies the mechanism of the pore filling and leads to an important lowering of the condensation pressure. We prepare p-Si substrates with pores open at one or at both ends. We show that adsorption isotherms are irreversible in both cases. This result is in contradiction with the Cohan conjecture (validated by our molecular simulations) which predicts the reversibility for pores open at one end. In addition, the asymmetrical shape of the hysteresis loop is unexpected for an assembly of unconnected mesopores. Our results obtained for different gazes and pore size distribution seem to indicate that this asymmetrical hysteresis shape is not due to the hypothetic presence of constrictions. Then, we propose that a coupling between pores can occur during the desorption process.